This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

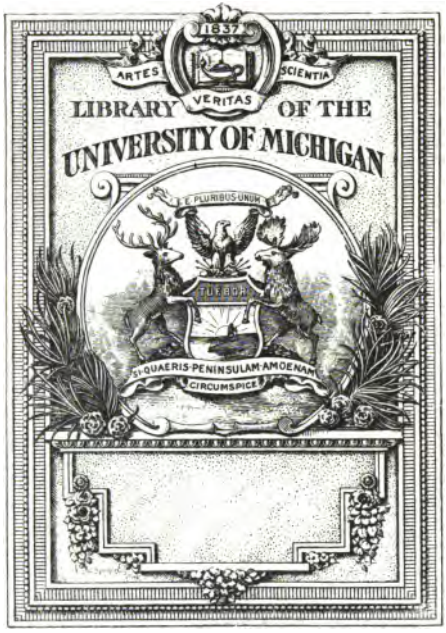
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Chemical Library
QD
565
.A774

25015

BIHANG TILL K. SVENSKA VET.-AKAD. HANDLINGAR. Band. 8. N:o 13.

RECHERCHES

SUR

LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES

PAR

SVANTE ARRHENIUS.

MÉMOIRE PRÉSENTÉ A L'ACAD. R. DES SCIENCES DE SUÈDE LE 6 JUIN 1883.

PREMIÈRE PARTIE

LA CONDUCTIBILITÉ DES SOLUTIONS AQUEUSES EXTRÊMEMENT DILUÉES DÉTERMINÉE AU MOYEN DU DÉPOLARISATEUR.

AVEC UNE PLANCHE.

STOCKHOLM, 1884.
KONGL. BOKTRYCKERIET.
P. A. NORSTEDT & SÖNER.

Lorsque l'hiver en 1882—3 nous allâmes entreprendre des expériences sur la conductibilité de solutions diluées, il nous sembla que pour la réussite de ces expériences, il était de la plus grande importance de connaître préalablement les rapports des solutions en eau, extrêmement diluées, comme conductrices de l'électricité. Or, sur ce point il y a jusqu'à présent une grande lacune dans la littérature physique. Les seules expériences sur des solutions diluées qui aient été publiées, sont par M. Lenz[1]); mais outre que les matériaux, employés pour son travail, ont été bornés à des composés de potassium, de sodium, d'ammonium et d'hydrogène, l'atténuation de ces mêmes solutions n'a pas été poussée aussi loin que cela nous semble désirable. Des essais pour la solution de cette question nous semblent avoir été faits par M. F. Kohlrausch aussi, qui, dans cette branche, a tant mérité. Fréquemment il cite les rapports intéressants et curieux qu'il a observés dans des solutions extrêmement diluées, dont il se réserve de rendre compte dans un autre ouvrage[2]). En vain, nous avons cherché ce travail promis parmi les publications (Göttinger Nachrichten et les Annales de Wiedemann), où selon toute probabilité, il devrait être inséré en cas de publication. Les Beiblätter ne parlent pas non plus de l'existence d'un travail pareil. Six années s'étant écoulées depuis que ces réservations ont été faites, sans qu'un compte-rendu des expériences déjà faites ait été publié, nous ne nous sommes pas cru obligé de renoncer à la publication des recherches ci-dessous; d'autant moins

---

[1]) R. Lenz. Ueber die Leitungsvermögen verdünnter Lösungen etc. Mémoires de l'Académie Impériale des Sciences de St. Pétersbourg Série VII, Tome 26, N:o 3 (1878).

[2]) Göttinger Nachrichten 1877 p. 184. Das elektrische Leitungsvermögen der wässerigen Lösungen etc. Annales de Wiedemann Tome 6, p. 126 et 210 (1879).

que M. KOHLRAUSCH dit que les résultats de ses expériences concordent avec ceux de M. LENZ, lorsque, au contraire, les conclusions auxquelles nous sommes arrivé, ont fort peu en commun avec celles exposées à l'ouvrage de M. LENZ. Une autre circonstance nous fait croire que le degré d'attenuation emp'oyé par M. KOHLRAUSCH, ne dépasse pas de beaucoup celui des liquides examinés par M. LENZ, liquides qui ont toujours eu une concentration beaucoup plus grande que ceux que nous avons employés. Un peu plus loin[1]), nous tâcherons de prouver que la méthode dont nous nous sommes servi, selon toute probabilité permettra de faire des expériences avec des solutions en eau beaucoup plus diluées, que cela ne serait possible d'après la méthode de M. KOHLRAUSCH. Par ces raisons, nous n'avons pas hésité d'entreprendre l'examen du sujet en question, dont nous allons à présent exposer le résultat. Mais d'abord nous le considérons un devoir de reconnaître les grandes obligations que nous avons envers M. le Professeur EDLUND, qui non seulement nous a accordé l'entrée à l'institution physique de l'Académie des Sciences à Stockholm, mais aussi procuré les instruments et les matériaux nécessaires.

---

[1]) Voir § 4.

CHAPITRE I.

Description de la méthode employée aux expériences ci-dessous.

§ 1. Les instruments nécessaires.

Les instruments que nous avons employés dans nos récherches, sont les suivants:

a) Un *galvanomètre différentiel*, fabriqué par M. P. M. SÖRENSEN à Stockholm. La résistance de l'une des bobines du galvanomètre est de 310 ohms; de l'autre, de 294 ohms. La déviation a été appréciée, comme de coutume, moyennant une lunette et une règle divisée, placées à une distance de 2,5 mètres environ du miroir du galvanomètre. Pour donner une idée approximative de la sensibilité du galvanomètre, il suffira de dire qu'à une force électromotrice de 1 Daniell et à une résistance du circuit de 100,000 ohms, les deux bobines étant à la suite l'une de l'autre et coopérant, il a présenté une déviation de 5° 21′.

b) Un *dépolarisateur*, fabriqué par M. SÖRENSEN. L'instrument dont nous nous sommes servi, a déjà été décrit par M. EDLUND[1]). Cependant, la méthode par laquelle nous avons procédé, dependant entièrement de l'emploi de cet appareil, nous allons en donner une courte description. Il consiste (fig. 1) d'une planche de buis, couverte des deux côtés de disques de métal B et C, soigneusement isolés l'un de l'autre. Les disques de métal sont liés chacun à sa partie X et X' de l'axe de la planche de buis cylindrique, et contre chacune de ces parties de l'axe s'appuie l'un des ressorts f et f', qui

[1]) EDLUND: Annales de Poggendorff. T. 156, p. 273 (1875).

de leur côté sont liés aux poupées k et k'. De chacun des disques B et C sortent 12 lames de métal m et m' alternatives, toutes de la même largeur (ombrées à la fig.). Les ressorts φ et φ' s'appuient alternativement contre ces lames de métal et contre la planche de buis, qui est isolante. φ et φ' terminent aux poupées l et l'. Si une pile E est introduite dans un circuit entre k et k', et que l et l soient rattachés à un autre circuit, *le courant dans la partie ll' changera nécessairement de direction 24 fois, pendant que le dépolarisateur ABC, moyennant la manivelle V, décrit un tour.* Nous reviendrons plus tard à un examen plus précis de la fonction du dépolarisateur (voir § 3).

c) Un *gyrotrope de Pohl*, un *interrupteur*, une *couple de Daniell* et des *fils conducteurs.*

d) Une *boite de résistance* de ELLIOT BROTHERS, allant de 1 jusqu'à 110,000 ohms. Elle est correcte à 18°,33 Celsius. En conséquence du peu d'écart de cette température durant les expériences et du changement insignifiant de ces résistances par la température, les corrections pour la température ont été considérées superflues. Un simple calcul nous montre qu'elles sont très-inférieures aux erreurs d'expérience[1]).

e) *Bobines à résistance* de RUHMKORFF à Paris, ainsi qu'un *rhéostat de sulfate de zinc* entre des électrodes de zinc amalgamé, dans six tubes de verre longs de 1,5 mètre. Moyennant ces divers arrangements, il était possible de réaliser une résistance variant de 0,1 à 200,000 ohms.

f) Des *vaisseaux de verre*, contenant le liquide examiné, ainsi que des appareils nécessaires pour régler la température du liquide examiné.

§ 2. Arrangement des expériences.

Les instruments, mentionnés au § précédent, étaient combinés d'après le schème suivant (fig. 2).

De la source d'électricité E (consistant ordinairement d'une couple de Daniell) sortent deux circuits I et II, dont l'un parcourt la bobine A du galvanomètre différentiel, et l'autre, celle de B. Un interrupteur sert à ouvrir ou à fermer

[1]) La température de l'appartement était ordinairement de 16° C., de sorte que la correction qu'en général il faudra faire aux chiffres cités plus tard, sera de 0,07 % environ (selon les exposés au Cours de Physique de M. JAMIN et de M. BOUTY, Tome IV, fasc. 1, p. 108).

à volonté le courant, qui, sortant de *E*, est destiné à parcourir ces deux branches. Comme de coutume, les deux branches sont arrangées de telle manière que l'effet de la bobine *A* sur l'aiguille du galvanomètre est opposé à celui de la bobine *B*. La branche *I* contient à *D* le dépolarisateur, décrit en b), dont les quatre poupées *k*, *k'* et *l*, *l'* sont liées de la manière indiquée par la figure. Dans la portion *ll'*, qui constitue une partie de la branche *II*, se trouve le gyrotrope de Pohl *P*. En le plaçant d'un côté, on introduit un tube à résistance *X*, contenant le liquide examiné; *en le plaçant du côté opposé, X est remplacé par la résistance variable* ϱ, *décrite en d)*.

Si maintenant on fait marcher la manivelle du dépolarisateur (par des raisons énoncées ci-dessous, en mesure avec le tic-tac d'un métronome) et que l'on ferme le courant moyennant l'interrupteur *a*, on obtiendra une déviation du galvanomètre. Si alors *X* se trouve dans la partie *ll'*, on peut à volonté augmenter ou diminuer la résistance *R*, jusqu'à ce que les courants qui traversent la branche *II* et qui constamment changent de direction dans la partie *lXl'*, exercent la même influence sur l'aiguille du galvanomètre, que le courant traversant la branche *I*. Alors la déviation est égale à zéro. Si maintenant on fait basculer le gyrotrope, on rencontre facilement une résistance ϱ, qui fait l'équilibre à la résistance *R*, de sorte que la déviation devient de nouveau nulle. *On prétend alors la résistance* ϱ *égale à la résistance cherchée du liquide examiné dans le tube X.*

§ 3. Analyse de la valeur de la méthode.

Par ce qui précède, on comprendra facilement que la méthode, dont nous avons fait usage pour l'examen de la résistance des liquides, est une combinaison de la méthode de zéro, nommée après BECQUEREL[1]), et de celle employée par M. EDLUND[2]).

Entre la manière dont M. EDLUND et nous nous avons employé le dépolarisateur pour la mesure de la résistance des liquides, règnent exactement les mêmes rapports, qu'entre

[1]) JAMIN et BOUTY, Cours de Physique etc. Tome 4, fasc. 1, p. 87, 3:e édit. (1883).
[2]) POGG. Ann. Tome 5, p. 18. WIED. Ann. Tome I, p. 18.

la méthode de LENZ[1]) et celle de BECQUEREL pour la mesure de la résistance des métaux.

Dans quelques cas seulement, nous avons employé la méthode de M. EDLUND, et les résultats obtenus ainsi seront désignés par un astérisque. L'emploi du dépolarisateur ayant subi une critique fort détaillée par M. DORN[2]), il est nécessaire d'examiner *l'influence des causes d'erreurs* qui y sont indiquées, sur les méthodes que nous avons employées; examen pour lequel nous nous servirons d'une part de la réponse de M. EDLUND[3]) à la critique de M. DORN, de l'autre part, de quelques expériences que nous avons faites à ce dessein. M. DORN lui-même fait la remarque[4]) qu'à l'emploi du dépolarisateur se présentent deux causes d'erreurs: »*Il s'ensuit »pourtant» d'une discussion sur ce sujet, qu'à toutes les expériences*, citées ici[5]), *elles n'ont pas pu exercer d'influence fâcheuse.*» M. DORN fait observer qu'un dépolarisateur de buis n'isole pas complètement. M. EDLUND au contraire remarque, que *des expériences faites par lui prouvent l'isolation bonne;* observation constatée dans un de nos essais, où la force électromotrice était deux couples de Daniell, et où le circuit du courant, outre les deux bobines coopérantes du galvanomètre décrit ci-dessus, consistait de la planche de buis; pourtant le galvanomètre n'indiqua pas de déviation visible. Quant aux deux autres remarques (sur les causes d'erreurs proprement dites) savoir: sur l'influence des extra-courants et sur l'existence de phénomènes de charge, nous renvoyons aux épreuves de M. EDLUND, décrites à l'endroit déjà mentionné, où il démontre que *toutes les deux peuvent être évitées, si on fait marcher la manivelle assez lentement.* Nous avons toujours employé la même vitesse que M. EDLUND savoir: un tour du cylindre du dépolarisateur par seconde, par quelle vitesse les erreurs mentionnées deviennent insensibles. En ouvrant le circuit *ll'* et la branche *I*, nous nous sommes assuré que, même en tournant la manivelle fort rapidement, la déviation devient nulle, c'est-à-dire, que *des phénomènes de charge de grandeur*

---

[1]) WÜLLNER, Lehrbuch der Experimentalphysik. Tome IV, p. 472, 3:e édit. (1875).
[2]) DORN, WIED. Ann. Tome 9, p. 513 (1880) et Tome 10, p. 46 (1880).
[3]) WIED. Annales. Tome 12, p. 149 (1881).
[4]) l. c. p. 532.
[5]) C'est-à-dire, dans les cas, où M. DORN a employé le dépolarisateur pour des mesures de résistance.

observable n'arrivent pas. Ayant souvent employé aux mesures une résistance moindre que M. EDLUND, en quel cas l'influence des extra-courants augmente, nous nous sommes vu contraint de rechercher l'effet des extra-courants à la résistance plus petite (100,000 ohms environ) que nous ayons déterminée conformément à la méthode de M. EDLUND. A ce dessein, nous avons introduit 100,000 ohms dans la résistance ϱ, et la déviation du galvanomètre (la branche I étant ouverte) fut observée, lorsque, la première fois, le dépolarisateur tourna avec la vitesse 1 (un tour par seconde), l'autre fois, avec la vitesse $2,_5$. L'influence des extra-courants dépendrait de ce que l'extra-courant de fermeture, que l'on obtient 24 fois à chaque tour de la manivelle, ait le temps de se développer, mais que l'extra-courant d'ouverture, au contraire, n'ait pas l'occasion de se former. Il est évident que par la vitesse $2,_5$, la somme des courants de fermeture sera à peu près $2,_5$ fois plus grande que par la vitesse 1. Si les extra-courants n'existaient pas, le résultat serait égal dans les deux cas. A cette expérience (exécutée dans l'ordre a b c) nous obtînmes:

Vitesse 1	a)	déviation	20,9	Moyenne 21,05
	c)	»	21,2	
» 2,5,	b)	»	21,1.	

Evidemment les résultats peuvent être considérés égaux dans ces deux cas. De sorte que la déviation b étant un peu plus grande que le médium de a et c (puisque, si l'extra-courant avait de l'influence, elle aurait dû être moindre), l'influence des extra-courants peut être complètement négligée. *Cette déduction prouve clairement que les quelques cas pour lesquels nous avons employé la méthode de* M. EDLUND, *ont été parfaitement à l'abri de perturbations sensibles.*

Quant à la méthode principale, employée de préférence à la plupart des mesures, elle est complètement exempte des objections de M. DORN. Car, si la planche du dépolarisateur n'isole pas d'une manière complète, si les extra-courants exercent de l'influence, ou que des phénomènes de charge aient lieu, ces causes d'erreurs (ou plutôt ces extra-courants, car les autres sont nuls dans ce cas-ci comme ci-devant) influent de la même manière, soit que le liquide à résistance X se trouve dans le circuit ll', ou que ϱ en occupe la place. *L'une de ces résistances a remplacé l'autre, et tous les autres*

phénomènes, au-delà de ϱ et de X, se passent dans les deux cas d'une manière parfaitement conforme.

Il nous reste à examiner, si la polarisation des électrodes dans le tube à résistance X, peut exercer de fâcheuse influence. Il est facile à comprendre que la polarisation (dans ce cas comme toujours lorsque le galvanomètre est employé) aura pour effet que la résistance, calculée d'après les observations, deviendra un peu plus grande qu'elle ne le soit en réalité.

Par la même raison, on comprendra que plus la polarisation sera grande, plus la résistance observée le sera aussi. Or, la polarisation[1]) est à peu près proportionnelle à la quantité d'électricité qui a passé par l'électrode (pourvu que la quantité soit assez petite, ce qui est toujours le cas ici), et cette quantité (dans la même supposition) est proportionnelle au temps[2]) que chaque courant partiel met à parcourir X, c'est à dire, le temps pendant lequel ll' est continuellement fermé. A son tour, ce temps est en proportion inverse avec la vitesse de la manivelle. *Ainsi la grandeur de la polarisation est à peu près en proportion inverse avec la vitesse de rotation de la manivelle. C'est pourquoi, si une mesure de résistance se fait avec deux vitesses de manivelle différentes, et que le résultat pourtant soit le même dans les deux cas, c'est une preuve que la polarisation n'exerce pas d'influence*[3]) *sensible.* De pareilles expériences ont déjà été faites auparavant par M. DORN (l. c.) avec un résultat satisfaisant. Mais ces expériences n'ayant pas été arrangées en conformité parfaite avec les essais ci-dessous, nous avons fait une mesure, valable pour la combinaison décrite au § 2. Nous avons constaté alors qu'une solution de sel, à trois expériences consécutives, a donné les résultats suivants:

avec une vitesse de	une résistance de
1 tour par seconde	705 ohms.
2,5 tours	706 »
1 tour	706 »

Les différences sont évidemment si petites qu'à peine on les observe, petitesse qui devient encore plus manifeste, quand

[1]) VARLEY, Phil. Trans. Tome 61 (1871). KOHLRAUSCH, POGG. Ann. Tome 148 (1873) et le tome jubilaire (1874) et BECQUEREL, Comptes Rendus. Tome 22, p. 381 (1846).

[2]) HERWIG, WIED. Ann. Tome 6, p. 317—20 (1878).

[3]) En effet M. KOHLRAUSCH a examiné après cette même méthode, si à ses mesures de résistance la polarisation a pu être négligée.

on réfléchit que ϱ ne pourrait être déterminé de plus près qu'à un ohm.

Il semble qu'il faudra attribuer cette variation insignifiante plutôt à quelque changement de température imperceptible qu'à l'influence de la polarisation.

Une autre circonstance, à laquelle on pourrait attribuer une influence fâcheuse, est que *les lames de métal du dépolarisateur m et m'* (fig. 1) *ne sont pas toutes de la même largeur.* Il est facile d'en voir l'influence. Si l'on se représente chaque deuxième lame coupée par le milieu, par ex. les lames sortant de *B*, comme cela est indiqué à la fig. 3, alors, si *B* est le pôle positif, tous les courants de la direction *ll'* pourront passer, lorsque au contraire tous ceux de la direction opposée seront interrompus, c'est-à-dire, ils ne se développeront pas. Se représente-t-on au contraire, que quelques-unes des lames sortant de *B* ne soient pas coupées par le milieu, mais que la largeur du côté droit en soit un peu diminuée, tandis que celles, sortant de ϱ, soient normales, alors les courants, traversant le circuit dans la direction *ll'*, seront fermés plus longtemps que ceux qui passent dans la direction *l'l*; ce qui évidemment peut causer des irrégularités. En général, celles-ci seront causées par la construction irrégulière des lames de métal. Les suites d'une pareille irrégularité se montrent, si, dans le circuit *ll'*, au lieu de la colonne de liquide *X*, on introduit une couple de Daniell et que *a* s'ouvre (fig, 2). Alors les deux bobines du galvanomètre agissent dans le même sens sur l'aiguille du galvanomètre. Les courants dans chaque partie du circuit, excepté *ll'*, seront renversés chaque fois qu'une nouvelle paire de lames de métal sera en contact avec les ressorts φ et φ'. Si alors le temps de fermeture est de longueur différente pour les deux séries des courants alternatifs qui traversent le galvanomètre en sens contraire, celui-ci donnera une déviation, sinon, il n'y en aura point. *Une épreuve, faite de cette manière, indiqua une grande différence entre l'intensité des deux courants.* On peut aussi imaginer une autre cause de ce phénomène que celle de la construction irrégulière. *Par le déchet du dépolarisateur naissent des inégalités*, qui changent un peu la forme cylindrique primitive de la planche de buis, les parties en buis s'usant plus vite que les lames métalliques par la pression des ressorts de métal φ et φ'. Il

s'ensuit que *ces ressorts n'appuient pas continuellement contre la planche, mais sautent* tant soit peu aux inégalités. (Le tremblement, qui en résulte, peut facilement être entendu ou senti, si l'on appuie le doigt contre φ ou φ' en faisant tourner la planche du dépolarisateur avec une vitesse moyenne). Par là, le temps de fermeture diminue pour les deux séries du courant. Si le déchet est irrégulier, un effet analogue se manifestera nécessairement comme par la largeur inégale des lames de métal. Que dans le cas actuel, il faut en chercher la cause dans le déchet irrégulier, est facile à comprendre, puisque, si *ledit tremblement était diminué par l'application de la main aux ressorts φ et φ', la déviation dans l'expérience mentionnée diminua jusqu'à un tiers de la valeur, obtenue lorsque les ressorts étaient libres.* De même la déviation augmenta, lorsque la tension des ressorts[1]) φ et φ' fut diminuée.

En revenant à l'arrangement primitif, on comprendra aisément qu'une pareille inégalité des courants alternatifs dans la partie *ll'* peut occasionner des inégalités dans la polarisation des électrodes du liquide examiné, d'où pourrait résulter de l'inexactitude dans les mesures de résistance, les observations donnant des valeurs plus élevées que la réalité. C'est pourquoi nous avons essayé de certifier que cette inexactitude ne soit que d'une importance insignifiante. A ce dessein, nous avons, dans des circonstances défavorables (les ressorts φ et φ' appuyant légèrement), déterminé la même résistance, d'abord en appuyant la main fortement contre les ressorts, et puis, la deuxième fois, en laissant les ressorts intacts. (Evidemment cette expérience correspond parfaitement avec celle sur l'influence de la polarisation, mentionnée aux pages précédentes). Nous avons obtenu les résultats ci-dessous:

la main reposant sur les ressorts,	la résistance	704	ohms
les ressorts étant libres	» »	705	»

[1]) Par cette cause, c'est nécessaire qu'aux expériences, les ressorts φ et φ' ne reposent pas trop légèrement contre la planche de buis. Si, au contraire, ils appuient trop fort, le déchet devient plus considérable, et la planche du dépolarisateur perd sa forme cylindrique. Un des points les plus difficiles aux épreuves avec le dépolarisateur, est de trouver la tension voulue des ressorts φ et φ'.

Une autre fois dans des circonstances encore plus défavorables, nous avons obtenu:

la main reposant sur les ressorts,	la résistance		726	ohms
les ressorts étant libres	»	»	727	»
la main reposant sur les ressorts	»	»	726	»
les ressorts étant libres	»	»	727	»

Ainsi, ces expériences prouvent que les résistances, déterminées de cette manière, ne présentent qu'une variation insignifiante, la cause d'erreurs étant environ trois fois plus grande dans ces cas-ci que dans ceux-là. De là, la conclusion, que, puisque la cause d'erreurs en général s'est trouvée au même degré que lorsque aux expériences ci-dessus, la main appuyait contre les ressorts, on puisse négliger l'influence de l'irrégularité mentionnée. Pour des résistances plus considérables, ces mêmes deux causes d'erreurs ont encore moins d'importance, la polarisation causée par chaque courant alternatif étant en proportion inverse avec la résistance (voir ci-dessus); d'où suit qu'une augmentation de la résistance (si la force électromotrice est tenue constante) correspond parfaitement avec une vitesse de rotation proportionnellement agrandie de la planche du dépolarisateur.

Il y a aussi une autre propriété chez le dépolarisateur qui mérite d'être citée. C'est qu'il arrive souvent aux expériences que *le soi-disant »facteur*[1]) *du dépolarisateur» s'altère.* Cette altération dépend en grande partie de ce que les ressorts f et f' ne se trouvent pas en contact perpétuel avec les axes, mais que ce contact s'altère peu à peu, de l'une part par de l'huile qui des coussinets voisins grimpe sur les axes, de l'autre part par l'oxydation des ressorts et des axes (ce dernier changement se fait moins vite, observation qui regarde les ressorts φ et φ' aussi, quoiqu'à un degré moindre). C'est pourquoi, il faut de temps à autre nettoyer les parties du dépolarisateur qui se touchent, avant tout les axes (avec de la poudre d'émeri ou d'une autre manière), pour atteindre le but désiré. De même, c'est nécessaire de faire les expériences de telle manière que, immédiatement après qu'on a trouvé R, faisant l'équilibre à la résistance dans X, ϱ, dont on a trouvé auparavant la gran-

[1]) Selon M. DORN, le facteur du dépolarisateur est le rapport entre le temps pendant lequel la branche II est fermée durant un tour de rotation du dépolarisateur, et tout le temps d'un tour de rotation. (WIED. Ann. Tome 9, p. 530).

deur approximative par le tâtonnement, est intercalé dans ll' au lieu de X et rapidement changé, jusqu'à ce que le galvanomètre ne donne plus de déviation; alors un renversement du gyrotrope montre que X continue à faire l'équilibre à R. En cas de mauvaise réussite, il faut renouveler les essais jusqu'à ce qu'ils soient couronnés de succès, ce qui arrivera bientôt avec un peu de routine.

Au § 2 est dit que la planche du dépolarisateur fait des rotations de vitesse constante en mesure avec le tic-tac d'un métronome. Si l'on néglige cette précaution, l'influence des extra-courants diffèrera d'une mesure à l'autre. Dans ce cas, on ne pourrait pas prétendre $X = \varrho$.

La polarisation des électrodes dans X ne s'efface jamais complètement; il y a toujours quelque différence entre elles. Pour diminuer autant que possible cette inégalité, on a fait l'arrangement que, lorsque ϱ se trouve dans le circuit ll', où il se trouve toujours dans les intervalles de deux observations, X est fermé en lui-même moyennant un court circuit de métal, ce qui se laisse facilement faire à l'aide du gyrotrope.

Nous croyons avoir démontré, par ce qui précède, que *des mesures de résistance se fassent par la méthode en question avec la même exactitude que par toutes les autres méthodes connues.* La meilleure est, sans contredit, celle moyennant le dynamomètre (ou téléphone) imaginée par MM. KOHLRAUSCH et NIPPOLDT [1]) à laquelle M. KOHLRAUSCH lui-même n'attribue pas plus d'un pour cent d'exactitude [2]), bien que, selon toute probabilité, elle en ait de plus grand. A peu près le même degré d'exactitude semble naturel à la méthode décrite ci-dessus, vu la grande similitude qui règne entre elles. Dans les deux cas, une méthode de zéro a été employée; la première fois, le pont de WHEATSTONE, la deuxième fois, le galvanomètre différentiel; de même, des courants alternatifs de courte durée et à peu près de la même intensité totale sont caractéristiques pour toutes les deux. Certes, le nombre des courants alternatifs par seconde est au premier cas six fois aussi grand environ qu'au dernier; mais cette différence a

---

[1]) KOHLRAUSCH et NIPPOLDT. POGG. Ann. Tome 138, p. 280 et 370 (1869), 154, p. 2 (1875), 159, p. 235 (1876). WIED. Ann. Tome 11, p. 653 (1881).

[2]) KOHLRAUSCH, WIED. Ann. Tome 6, p. 7 (1879).

été plus que compensée[1]) par les grandes résistances qui ont lieu dans ce cas-ci.

§ 4. Avantages de la méthode.

Après avoir essayé de prouver, au § précédent, que, pour l'exactitude, la méthode décrite ne soit pas inférieure à aucune des autres, il nous reste à faire valoir les propriétés qui la rendent supérieure (au moins pour de grandes résistances) aux anciennes. D'abord, dans cette méthode, on se sert du *galvanomètre*, le plus sensible et le plus facile à manier de tous les instruments galvaniques. C'est pourquoi, M. KOHLRAUSCH ayant proposé des mesures de grandes résistances (eau de pluie) aux observations météorologiques, cette méthode-ci doit être préférable (hormis les raisons exposées ci-dessous), parce qu'il faut une attention plus assidue et beaucoup plus de routine pour obtenir des résultats justes avec le dynamomètre (le téléphone n'est pas aussi sensible) qu'avec le galvanomètre. Puis, les instruments nécessaires pour la méthode que nous venons de décrire, sont plus *faciles à se procurer* que ceux employés pour la méthode de M. KOHLRAUSCH. Car, contre son assertion que sa méthode puisse se réaliser à chaque institution de physique, parle la déclaration[2]) de M. DORN: »Les instruments de l'institution de physique ici ne suffirent pas pour l'emploi de la méthode de M. KOHLRAUSCH». C'est pourquoi, M. DORN s'est procuré un dépolarisateur, qui est facile à construire et non pas trop couteux. De même, M. R. LENZ[3]) dit: »Les résistances des solutions ne pouvaient pas être mesurées avec des courants alternatifs, selon la méthode de M. KOHLRAUSCH, à défaut d'instruments convenables.» Puisque, sans aucun doute, des mesures de résistance se feront, à l'avenir, sur une plus grande échelle que jusqu'à maintenant, la méthode décrite ci-dessus pourra être recommandée comme relativement facile à réaliser. Ensuite, le dynamomètre, en conséquence de la particularité que les déviations en sont proportionnelles avec le carré de l'intensité du courant, est moins convenable pour mesu-

---

[1]) Selon ce qui a été prouvé ci-dessus.
[2]) DORN, WIED. Ann. Tome 9, p. 530 (1880).
[3]) LENZ, POGG. Ann. Tome 160, p. 426 (1877).

rer des courants très faibles [1]), (ou ce qui revient au même, de fort grandes résistances). Certainement, on peut se figurer que, par l'emploi de machines d'induction, les résistances même de très grandes puissent se mesurer, mais en ce cas, le dynamomètre court constamment le risque d'être gâté, si, par un contact ou une imprudence quelconque, tout le courant viendrait à passer par lui avant d'avoir traversé les grandes résistances. Cela a été constaté à l'ouvrage récent de M. LENZ [2]), où il fait observer que »*des résistances aussi grandes que 10,000 unités de Siemens, ne peuvent pas être mesurées avec de l'exactitude par la méthode de* M. KOHLRAUSCH». Pour mesurer la résistance spécifique des liquides qui en ont de grande, il lui fallut placer de fort grands électrodes à peu de distance les unes des autres; mais en ce cas, le moindre déplacement cause de grosses erreurs, ce qui parfois est impossible à éviter. Par la méthode, décrite ici, on parvient à mesurer, avec une *exactitude suffisante, des résistances de 100,000 ohms* sans employer plus de deux couples de Daniell comme générateurs du courant. Si on désire mesurer des résistances encore plus grandes avec la même exactitude, on n'a qu'a augmenter la force électromotrice [3]) de la source d'électricité en proportion avec la résistance, lorsque évidemment les déviations du galvanomètre conserveront leur grandeur et leur sensibilité. La polarisation qui nait sur les électrodes par suite des courants alternatifs, se maintient évidemment inaltérable (voir § 3) en ce cas, et, comme elle est la cause d'erreurs essentielle, la méthode causera, dans tous les deux cas, à peu près la même erreur probable (un pour cent) de la valeur de la résistance. Par le précédent est prouvé que, *sans de grands changements, la méthode peut servir à mesurer des résistances de liquide d'une grandeur quelconque*, ce qui est un avantage important sur les méthodes anciennes, surtout comme les autres solutions ont une résistance, de beaucoup plus grande que les solutions en eau. De sorte, que cette méthode est fort convenable pour mesurer les grandes résistances. Veut-on examiner des liquides

---

[1]) Voir KOHLRAUSCH et NIPPOLDT. POGG. Ann. 138, p. 370 (1869).

[2]) LENZ, Ueber das galvanische Leitungsvermögen alcoholischer Lösungen. Mém. de l'Acad. Imp. des Sciences de St. Pétersbourg VIII:e Série, Tomé 30, N:o 9 (1882). Les citations se retrouvent p. 15, 19, 20 et 29.

[3]) A quoi quelques couples de Daniell suffisent.

d'une petite résistance spécifique, il est facile de rendre la résistance absolue de la colonne liquide grande, en transportant le liquide dans des tubes étroits, même capillaires. Donc, la méthode est d'une utilité générale.

§ 5. Vaisseaux à résistance.

Les vaisseaux à résistance, dont nous nous sommes servis, ont été d'un modèle comparativement simple et d'une grande utilité. Le vaisseau même se compose d'un tube en verre, ayant la forme d'une éprouvette ordinaire, mais en verre épais, haute de 150 mm. à peu près, et le diamètre de 25 mm. environ. Les électrodes *A* et *B*, qui occupaient presque toute la section du tube, étaient des lames de platine épaisses (de $^2/_7$ mm.) et platinées. L'électrode inférieure *A* était en son milieu rivée à un gros fil de platine *t*, inséré dans un tube de verre *r* étroit (au centre du vaisseau à résistance), qui traversait en son milieu le bouchon cônique *D* (en liège ou en cautchouc), fermant le vaisseau à résistance à son extrêmité supérieure. Entre l'électrode *A* et le tube de verre était introduite une petite plaque en caoutchouc *k*, destinée à fermer hermétiquement le vaisseau *r* en bas. Le fil *t* était, en haut à *f*, fortement attaché au tube *r*, solidement fixé au bouchon *D*. L'électrode supérieure *B* se composait d'une plaque de platine platinée, pareille à celle de *A*, et percée au milieu pour faire passer le tube *r*. Moyennant deux gros fils de platine, rivés à la plaque *B*, celle-ci est, au point *c*, attachée au tube *r*. L'un de ces fils traverse le bouchon *D* et forme avec *t* les bornes, par lesquelles les courants alternatifs sont introduits dans un liquide, supposé de remplir le vaisseau à résistance jusqu'à un point situé quelque part au-dessus de *B*. (Pour cela, il fallait près de 30 à 40 cc.) Les électrodes *A* et *B*, auxquelles sont fixés les fils de platine, le tube *r* et le bouchon *D*, forment ensemble un système fort solidément lié.

Si ce »système interne» est introduit dans le vaisseau à résistance presque cylindrique, alors le système s'arrête toujours au même point (déterminé par la position du bouchon *D*) dans la colonne liquide, conductrice d'électricité, qui ainsi, d'une expérience à une autre, présente *précisément les mêmes dimensions*.

Afin d'obtenir une température constante et déterminée de la masse liquide examinée, elle fut échauffée, de la manière indiquée ci-dessous, à peu près jusqu'à cette température, puis, elle fut plongée (avec le vaisseau à résistance) dans un grand bain-marie de la température voulue, notée à l'aide d'un thermomètre gradué par dixièmes de degrés centigrades. Il est clair que, dans un espace de temps relativement court, la température du liquide examiné peut, sans erreur sensible, être supposée égale à celle du bain-marie.

Les avantages de cet arrangement sont:

1:o. Les différentes parties du vaisseau à résistance sont *très faciles à nettoyer*. Si on fait sortir le système interne, on peut laver fort soigneusement le vaisseau à résistance et l'essuyer parfaitement, sans perte de temps notable. De même, on peut laver le système interne et l'essuyer à l'aide de papier joseph. A nos travaux, cette précaution a été indispensable, parce que la moindre impureté aurait causé de grandes altérations, la quantité de la substance diluée ne s'élevant parfois qu'à 0,1 milligrammes.

2:o. *On peut facilement donner au liquide une température quelconque*, en le plaçant au-dessus d'une lampe, ou en le tenant entre les mains. Par là, on gagne du temps, et l'exactitude des observations augmente.

3:o. *Les diverses couches du fluide, contenu dans le tube, peuvent sans peine être entremêlées.* La nécessité de cette opération sera traitée plus loin.

4:o. *Les deux fils t et u permettent d'accrocher directement le vaisseau sur le fléau d'une balance*, ce qui vous le rend possible de déterminer sans peine les quantités du liquide renfermé dans le tube. Sans ces deux dernières propriétés, il nous aurait été presque impossible de faire les expériences, relatées ci-dessous.

5:o. La forme même du vaisseau à résistance le rend sous tous les rapports *fort maniable, en même temps qu'elle offre un maximum de solidité.*

CHAPITRE II.

Résultats des observations.

§ 6. Marche d'une série d'observations.

Le but d'une série d'observations est d'examiner la conductibilité de plusieurs dilutions différentes d'un même sel (préparation). En cette vue, on procède ainsi: D'abord, on pèse (si c'est possible) une quantité déterminée de la préparation, que l'on verse ensuite dans le vaisseau à résistance. Puis on y ajoute environ 35 cc. d'eau distillée et pèse le vaisseau à résistance avec son contenu, par quel moyen on arrive à connaître le poids de l'eau, et conséquemment la concentration. Puis on accélère la solution de la préparation en elevant et abaissant plusieurs fois le système interne dans le vaisseau à résistance, et ensuite, on fait remuer le liquide de la même manière. (Au premier essai nous crûmes ce remuage suffire.) La résistance de la colonne liquide, placée entre les électrodes, fut ensuite determinée de la manière, décrite ci-dessus. Pour effectuer un nouveau degré de concentration de la solution saline, on en répandit une certaine quantité et pesa le reste. Ensuite on y ajouta de l'eau distillée et pesa de nouveau le tube à résistance avec son contenu. Le rapport entre le poids du liquide dans ce dernier cas et celui du premier indique la mesure de la dilution pour chaque cas spécial. Le remuage se renouvela comme auparavant, puis une nouvelle mesure de résistance s'obtint. Cette opération fut répétée, jusqu'à ce que l'on arriva à des dilutions si considérables que la teneur en sel du liquide se rapprochait à celle de l'eau distillée, lorsque l'opération fut interrompue, à cause de la difficulté d'éviter,

dans de pareilles circonstances, l'influence d'impuretés fortuites, presque toujours inévitables malgré les précautions ordinaires.

La première mesure, faite ainsi (d'une solution de *NaCl*), fut déterminée d'après la méthode, mentionnée au § 4. Les nombres, obtenus alors, étaient fort irréguliers, ce qui nous fit penser que la manière d'opérer avait été vicieuse. *Ce vice ne pouvait guère provenir que d'un remuage défectueux.* Car, si, après un essai préalable, on retient une certaine quantité du liquide, elle siégera au fond du vaisseau à résistance, tandis que l'eau distillée, qui y est ajoutée, se tiendra dans les parties supérieures. Ainsi, l'inégalité de la teneur en sel du liquide examiné, qui toujours cause une augmentation de la résistance, ne serait pas effacée par le remuage rapporté ci-dessus. Pour effectuer un remuage aussi rapidement et aussi soigneusement que possible, nous avons eu recours à *la méthode suivante.* Une pipette ordinaire, contenant 5 cc., fut, durant le remuage, conduite en toute hâte au fond du vaisseau à résistance, où elle se remplit du liquide des couches en bas, plus riches en sel, puis, avec la même rapidité, elle fut ramenée à la surface du liquide, et le contenu versé dans les couches supérieures, plus pauvres en sel. Cette opération se renouvela 20 fois environ, lorsque nous jugeâmes le liquide suffisamment mêlé. Le mélange s'était effectué, pour ainsi dire, en *ligne verticale*, lorsque au contraire un remuage avec une baguette en verre, à la manière ordinaire, agit plutôt en *ligne horizontale*, ce qui naturellement ne peut pas être aussi efficace par ce que les couches supérieures, bien que remuées après cette dernière méthode, resteront de nécessité relativement pauvres en sel.

Après l'emploi de la méthode de remuage, décrite ci-dessus, les nombres calculés ont montré une régularité remarquable. La pipette en usage est lavée avec de l'eau distillée et séchée après chaque emploi.

§ 7. Facteurs de réduction et une mesure absolue.

Les deux plaques d'électrodes dans un des vaisseaux à résistance, décrits ci-dessus, étaient à une distance de 46,9 mm. l'une de l'autre. Le diamètre de la plaque d'électrode supérieure était 25,1 mm., et celui de la plaque inférieure 24,6 mm.

Le tube de verre r central avait un diamètre de 5,8 mm. La plaque en caoutchouc avait un diamètre de 9 mm. et une épaisseur de 2 mm. Une colonne de mercure qui remplirait l'espace entre les électrodes, offrirait conséquemment une résistance d'environ 0,0001028 unités de Siemens. Un autre vaisseau à résistance donna un nombre correspondant de 0,0000966 unités de Siemens environ. Les mesures mentionnées ci-dessous, sont (à moins d'observation contraire) faites avec ce vaisseau à résistance. 1 ohm (l'unité de l'Association Britannique) étant égal à 1,047 unités de Siemens, *la résistance spécifique* (s) de la solution (lorsqu'on a pris pour unité celle du mercure et que w est *la résistance observée* en ohms): est

$$s = \frac{w\ 1{,}047}{0{,}0000966} \qquad (1),$$

et *la conductibilité spécifique* (k) est

$$k = \frac{0{,}966}{1{,}047}\ l.\ 10^8 \qquad (2),$$

où l est *la conductibilité observée*, qui a été *posée* $= 1$, *lorsque la colonne de liquide, dans le tube à résistance, présente une résistance de 10,000 ohms.*

La *conductibilité moléculaire* (λ), introduite par M. KOHLRAUSCH, s'obtient aussi des nombres ci-dessus en posant

$$\lambda = k\ \frac{\nu\ A}{P\ \sigma} \qquad (3),$$

où σ *est le poids spécifique* de la solution (ici toujours supposé $= 1$ à cause de la dilution considérable), A *le nombre équivalent* de la préparation dissoute et $\frac{P}{\nu}$ *exprime le nombre de grammes dissous dans 1 litre du liquide examiné.* $\frac{P}{\nu\ A}$ *est nommé le nombre moléculaire* de la solution.

Pour mettre à l'épreuve la valeur de la méthode nous avons fait une expérience avec une solution de $Na\ Cl$ contenant 0,0437 grammes de $Na\ Cl$ dans 40,88 gr. $H_2\ O$. Nous nous servîmes du premier des vaisseaux à résistance ci-dessus. Ainsi le nombre moléculaire de ladite solution $\left(\frac{P}{\nu\ A}\right)$ est

(quand $A = 58{,}5$) $\frac{1}{54{,}9}$. Par ces nombres et la résistance observée 589 ohms à 16° C., on calcule selon les formules (2) et (3) λ pour 18° être $\lambda = 955 . 10^{-8}$. (Le coëfficient de la température a été égalé à celui déterminé par M. KOHLRAUSCH). Pour une solution de *Na Cl*, dont le nombre moléculaire est 0,5, M. KOHLRAUSCH[1]) a trouvé $\lambda = 760 . 10^{-8}$. Par les tableaux de M. LENZ[2]), on voit que les conductibilités moléculaires dans ces deux cas doivent avoir un rapport de $29{,}51 : 23{,}7 = 1{,}247 : 1$. En réalité, ces deux nombres sont $1{,}257 : 1$; une conformité avec le nombre précédent, qui est parfaitement satisfaisante, surtout si l'on sait que le nombre 1,247 est trouvé par une extrapolation légère, et que le nombre 1,257 est fondé sur les mesures, citées ci-dessus, de la surface et de la distance des électrodes. Donc il nous semble que la *valeur de la méthode a été prouvée par cette expérience.*

§ 8. **Eau distillée, employée aux expériences.**

D'abord, nous avons employé une eau qui, à juger de sa résistance insignifiante, semble avoir contenu une quantité relativement grande de sels dissous, puisqu'elle ne présenta qu'une résistance de 20,000 ohms. Ensuite nous nous sommes procuré une eau beaucoup plus pure de la pharmacie d'instruction Nordstjernan. Cette eau ne donna d'abord qu'une résistance de 190,000 ohms, *résistance qui augmentait tant par la suite* qu'après avoir été conservée quatre jours dans un vaisseau de verre fermé, d'un volume de 7 litres environ, elle se porta jusqu'à plus de 200,000 ohms. Au bout d'une semaine et demie, la résistance s'éleva jusqu'à 260,000 ohms, valeur qu'elle retenait ensuite sans s'en beaucoup écarter. Comparée à la première eau distillée, celle-ci a dû être au moins 13 fois plus pure (voir § 15), ce qui montre à quel degré les eaux distillées peuvent être inégales. Si, d'après la formule (2) du § précédent, on calcule la conductibilité spécifique de la dernière eau, on la trouve être $3{,}51 . 10^{-10}$, en conséquence considérablement plus grande que celle ($0{,}72 . 10^{-10}$) de l'eau distillée la plus pure, préparée par M.

---

[1]) KOHLRAUSCH, Wied. Ann. 6 (1879).
[2]) R. LENZ. Mémoires de l'Ac. Imp. d. Sc. de St. Pétersbourg. Série 7, Tome 26, N:o 3 (1878).

KOLHRAUSCH[1]) et conséquemment renfermant une certaine quantité d'hydrate ou de sel. C'est singulier que pendant le temps de la conservation, la résistance a augmenté, lorsque les auteurs se plaignent presque toujours du cas contraire, circonstance qu'ils attribuent à une dissolution continue des parties en verre des parois du vaisseau à conservation. Il est difficile d'expliquer le phénomène que nous venons de rapporter, à moins de supposer que la faible végétation d'algues au fond du vaisseau à conservation n'ait absorbé les particules salines de l'eau les plus proches. (L'eau servant aux expériences a toujours été prise à la surface moyennant une pipette). Cette supposition est corroborée jusqu'à un certain point, de ce que l'eau commençant à manquer, il fallait en puiser du fond du vaisseau, lorsque la résistance diminua considérablement (jusqu'à 100,000 ohms). Ensuite, on procura une nouvelle portion d'eau distillée, ayant à peu près les mêmes propriétés que celle-là. *Toutes les séries suivantes ont été faites avec de l'eau distillée de la dernière espèce*, à l'exception de quelques-unes (dont mention sera faite), qui ont été exécutées avec de l'eau distillée d'une résistance de 20,000 ohms.

A cause de la discussion suivante (voir § 17) sur la valeur des nombres obtenus aux expériences, il sera nécessaire de se rendre compte de la nature des sels, qui peuvent exister dans l'eau distillée. Les sels, causant des impuretés, peuvent être classés en deux groupes principaux: 1:o ceux contenus dans les particules d'eau qui, *en forme de gouttes*, passent de la cornue au récipient, 2:o les sels, qui à la distillation ont été de fait *transformés en gaz et transportés* ensemble avec la vapeur de l'eau. Quant aux sels du premier groupe, on n'a pas de raison d'en soupçonner la présence à un degré considérable dans l'eau mentionnée ci-dessus. Elle s'était distillée d'un grand alambic à col de rétorte relativement étroit, ce qui a causé les gouttes, par des raisons faciles à comprendre, à retomber pour la plupart, soit dans l'alambic même ou sur les parois, de sorte q'une fraction fort minime est arrivée au récipient[2]).

---

[1]) KOHLRAUSCH: Berichte der Akad. der Wissenschaften zu München 1875. 3. math. phys. Classe, p. 287.

[2]) Comparer WURTZ: Dictionnaire de Chimie pure et appliquée art. Distillation (1872).

Quant aux sels du deuxième groupe, on ne saurait les écarter du récipient par des moyens mécaniques.

Selon M. BERTHELOT [1]), si l'un (ou tous les deux) produit de décomposition d'un sel dissous, dissocié par l'eau, est volatil, ou peut l'éloigner par la distillation. Cette observation s'applique spécialement aux sels ammoniacaux. Cependant, pour faire distiller une partie tant soit peu considérable du sel, il faut que les deux produits de décomposition soient volatils, car si l'un d'eux reste dans la cornue, il empêche, par des relations bien connues, une décomposition continue du sel en question, ce qui limite le procédé (plus le sel est stable à l'égard de l'eau, plus vite ce procédé s'effectuera). Puis, des sels volatils peuvent s'évaporer avec l'eau. Ainsi on peut supposer, comme cause principale d'impureté chez de l'eau distillée, les sels, dont les produits de décomposition (acide ou base) par la présence de l'eau sont volatils, ou qui le sont eux-mêmes sans être décomposés. Parmi les sels inhérents à l'eau ordinaire (la matière brute pour la fabrication de l'eau distillée), ces deux caractères ne se présentent que chez les sels ammoniacaux; le dernier seul chez l'azotate, le carbonate et le chlorure d'ammoniaque. *Surtout, le sel* AzH_4AzO_3 *est distillable*[2]) *(volatile).* Voilà la raison de le supposer exister à un degré rélativement considérable dans l'eau distillée. *Le carbonate doit aussi se trouver en plus grande quantité dans de l'eau distillée que les autres sels ammoniacaux (excepté peut-être l'azotate),* en raison de sa propriété d'être décomposé à un degré plus haut que les autres sels.

§ 9. Calcul des données observées aux expériences.

Après que, par des expériences, on a trouvé la résistance d'une certaine solution être w ohms, et la résistance du dissolvant être $\tilde{\omega}$ ohms à la même température, on calcule la conductibilité (en une unité arbitraire, que l'on peut réduire selon § 7) selon la formule

$$l = \frac{10000}{\omega} - \frac{10000}{\tilde{\omega}} \qquad (4).$$

Ici les résistances sont toujours déterminées dans le même vaisseau à résistance (voir § 7), c'est pourquoi elles sont par-

[1]) BERTHELOT: Essai de mécanique chimique II, p. 219 (1879).
[2]) BERTHELOT: l. c.

faitement comparables. Afin d'élimimer, autant que possible, l'inexactitude (insignifiante) de la conductibilité, que l'on peut supposer provenir par le remuage, décrit au § 6, $\tilde{\omega}$ a été déterminé comme la résistance de l'eau distillée, après que l'eau a été remuée de la même manière que les solutions examinées.

Les raisons pour ce mode de calculer l sont:

1:o. Dans la proposition 3 (§ 15), basée sur des recherches indépendantes des observations ci-dessous, *il a été prouvé: que »la conductibilité d'une solution de sel diluée* (ci-dessus $\frac{10000}{\omega}$) *est égale à la somme de la conductibilité du sel dissous* (ci-dessus l) *et de la conductibilité du dissolvant»* (dans la formule (4) égale à $\frac{10000}{\tilde{\omega}}$).

2:o. Quelques séries sur de solutions d'un même sel ont été faites avec des *eaux distillées de pureté différente* (c'est-à-dire où $\tilde{\omega}$, pour l'une des eaux, est 0,5, pour l'autre, 0,04 environ). *Les valeurs qui en ont été calculées (selon la formule 4), correspondent bien les unes avec les autres.*

3:o. *La régularité des séries des solutions salines, calculées ainsi* (selon la formule 4), est une vérification (à posteriori) de la justesse de la formule (voir les tableaux A et B § 11).

Le tableau A a été calculé de la manière décrite. Il montre que lorsque une solution saline est diluée dans une certaine relation, la conductibilité diminue (ou la résistance augmente) dans une certaine autre relation. Pour rendre ces nombres comparables les uns aux autres (dans les séries diverses), une récalculation à été faite par laquelle *toutes les dilutions sont réduites à la proportion de 1 : 2.* Ce calcul se fait de la manière suivante. Si $1:u$ est la proportion entre les dilutions de deux solutions du même sel, examinées consécutivement, (c'est-à-dire, l'une des solutions est u fois plus diluée que l'autre), la proportion entre les résistances est, selon le tableau A, dans les deux cas $= 1:m$ (c'est-à-dire, l'une des solutions a une conductibilité m fois moindre que celle de l'autre).

Si ensuite $1:x$ est la proportion entre la résistance de deux solutions, quand les dilutions sont en proportion de 1:2, la relation suivante aura lieu. Si la dilution est $= 1:2^p$ le rapport des résistances (si le procédé s'effectue d'une manière égale dans toute son étendue) doit être $1:x^p$. En conséquence, nous avons:

$$1 : 2^p = 1 : u \text{ et } 1 : x^p = 1 : m$$

ce qui donne lieu au calcul des x par la formule suivante:

$$\log \log x = \log \log m - \log \log u + \log \log 2. \qquad (5.)$$

Les x calculés d'après cette formule, qui, selon ce qui vient d'être dit, *signifient la proportion, dans laquelle la conductibilité d'une solution de sel diminue lorsqu'elle est diluée avec de l'eau à son volume double*, sont exposés au tableau B (§ 11).

Quant aux acides, aux bases et aux sels instables, la proposition 3 (§ 15) n'est pas applicable, en conséquence ni la formule (4) non plus (voir §§ 17 et 19). Cependant, pour pouvoir tirer quelques conclusions des valeurs observées, afin de faire des comparaisons entre les relations de ces corps et celles des sels proprement dits, ces valeurs aussi ont été calculées selon les formules (4) et (5) ci-dessus, et les nombres qui en ont résulté se retrouvent aussi aux tableaux A et B.

§ 10. **Corps examinés.**

Toutes les préparations qui ont servi aux expériences en question, ont été fournies par la pharmacie d'instruction Nordstjernan à Stockholm. Ainsi, elles ne peuvent pas prétendre à une pureté absolue. Mais dans ce cas-ci, une petite quantité d'impuretés ne saurait exercer une influence aussi grande et nuisible que lorsqu'il s'agit d'examiner la résistance des métaux. Car, selon la proposition 2 (§ 15), basée sur les recherches de M. Hittorf, la somme des conductibilités de deux sels dans une même solution (chaque sel étant pris à part) est égale à la conductibilité de la solution des sels mêlés. Ainsi, si une préparation se compose de 99 % d'un sel et de 1 % d'un autre, la solution diluée possédera, sous le rapport de la conductibilité galvanique, des *propriétés, qui, pour ainsi dire, sont composées de 99 % des propriétés de la solution du sel premier, et 1 % de celles de la solution du sel dernier.* Les propriétés des divers sels ne diffèrent pas sous ce rapport que d'une manière assez médiocre les unes des autres, c'est pourquoi les impuretés fortuites n'exercent pas une influence assez considérable pour qu'on ne puisse juger *les nombers calculés approximativement justes.* Ce qui est confirmé par la régularité avec laquelle les

solutions de préparations analogues se groupent entre elles (voir §§ 12—14).

Les préparations, que nous avons examinées, sont résumées au tableau ci-joint.

	OH	Cl	Br	I	Fl	AzO_3	ClO_3	CH_3COO	CAz	SCAz	$^1/_2SO_4$	$^1/_2CO_3$	$^1/_3PO_4$	$^1/_2B_4O_7$	$^1/_2SiO_3$
H	1	1	—	—	—	1	—	—	—	—	1	—	1	1	—
K	1	—	1	1	—	1	1	—	1	1	—	1	—	—	—
Na	1	1	1	1	1	—	—	1	—	—	1	1	1	1	1
AzH_4	1	1	—	1	—	1	—	—	—	—	1	—	—	—	—
Ag	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$^1/_2Ca$	1	1	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$^1/_2Ba$	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$^1/_2Mg$	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$^1/_2Zn$	—	1	—	—	—	1	—	1	—	—	1	—	—	—	—
$^1/_2Cu$	—	1	—	—	—	—	—	1	—	—	1	—	—	—	—
$^1/_2KH$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	—	—	—
$^1/_3NaH_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—
$^1/_3NaH_4Az$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—

En conséquence, ils sont, en tout, 47 de nombre. Les préparations rapportées aux formules AzH_4OH, $H^1/_2(B_4O_7)$ et $Na^1/_2(SiO_3)$ sont l'ammoniaque, l'acide borique et le silicate de sodium, qui, en effet, n'ont pas ces formules, mais y ont été rapportés pour diminuer les dimensions du tableau.

§ 11. **Mesures relatives.**

Au tableau *A* sont réunies les séries d'observations, ainsi que les nombres calculés selon la formule (4). La première colonne du tableau contient les résistances observées, la deuxième la température, la troisième la proportion entre les dilutions de deux solutions consécutives de la même préparation. La quatrième fait voir les rapports correspondants entre les résistances de deux solutions consécutives (les valeurs inverses des conductibilités *l* calculées après la formule (4),

réduites à la même température, au moyen de coëfficients de température énoncés plus loin (§ 14). Où ceux-là ont manqué, les nombres correspondants ont été tirés des travaux de M. KOHLRAUSCH).

En général, les différences de température ont été si insignifiantes que le même coëfficient de température a pu servir, sans erreur visible, à plusieurs solutions, surtout comme le coëfficient de température varie fort peu avec la dilution (quand celle-ci a atteint un certain degré.)

Quelques séries correspondantes, où la dilution s'est faite moins rapidement, sont mentionnées au tableau *A'*.

Tab. A. *Les variations simultanées de la dilution et de la conductibilité.*

Résistance observée.	Temp. °C.	Rapport des dilutions.	Rapport des résist.
Acides.			
Acide chlorhydrique *HCl.*			
865 ohms.	17,1	1 : 5,82	1 : 5,89
5,200 »	15,1	1 : 8,47	1 : 11,19
45,500 »	15,2		
Acide azotique $HAzO_3$.			
399 ohms.	16,45	1 : 10,14	1 : 10,46
4,095 »	16,25	1 : 8,36	1 : 10,80
36,100 »	16,8		
Acide sulfurique H_2SO_4.			
a) 328 ohms.	16,9	1 : 6,98	1 : 6,39
2,030 »	18,4	1 : 7,44	1 : 7,87
17,160 »	11,7		
b) 456 »	15,0	1 : 9,84	1 : 8,84
3,974 »	16,1	1 : 13,16	1 : 17,35
51,200 »	16,2		
Acide phosphorique HPO_3[1]).			
1,892 ohms.	11,18	1 : 7,61	1 : 6,73
11,900 »	13,15	1 : 4,00	1 : 4,90
50,950 »	10,1		
Bases.			
Soude caustique *NaOH.*			
302 ohms.	18,35	1 : 6,82	1 : 8,63
2,010 »	29,6	1 : 13,91	1 : 20,2
32,900 »	28,2		
Potasse caustique *KOH.*			
82 ohms.	15,1	1 : 5,26	1 : 5,19
423 »	15,3	1 : 9,74	1 : 13,86
5,700 »	15,6	1 : 5,81	1 : 7,83
38,300 »	15,7	1 : 5,68	1 : 5,76
124,000* »	15,7		

[1]) Préparé par solution d'acide phosphorique anhydre.

Résistance observée.	Temp. °C.	Rapport des dilutions.	Rapport des résist.
Eau de chaux $Ca(OH)_2$.			
195 ohms.	16,6		
		1 : 3,89	1 : 3,77
729 »	16,8		
		1 : 5,41	1 : 8,01
5,690 »	16,9		
		1 : 5,80	1 : 7,80
37,500 »	17,1		
Hydrate de baryte $Ba(OH)_2$ [1].			
660 ohms.	16,8		
		1 : 2,01	1 : 1,99
1,280 »	16,5		
		1 : 2,01	1 : 2,06
2,450 »	16,9		
5,830 »	17,0		
		1 : 2,08	1 : 2,62
10,400 »	16,7		
		1 : 2,04	1 : 2,80
14,300 »	16,7		
Sels acides.			
Sulfate acide de potasse $KHSO_4$.			
148 ohms.	16,2		
		1 : 12,99	1 : 9,56
1,401 »	16,6		
		1 : 4,73	1 : 4,66
6,310 »	17,2		
		1 : 7,50	1 : 9,54
47,900 »	17,3		
Phosphate monosodique NaH_2PO_4.			
593 ohms.	16,2		
		1 : 5,91	1 : 5,29
3,098 »	16,4		
		1 : 6,62	1 : 7,24
20,450 »	16,5		
		1 : 6,12	1 : 7,27
92,800 »	16,6		
Carbonate acide de potassium $KHCO_3$.			
432 ohms.	16,1		
		1 : 5,97	1 : 5,66
2,406 »	16,4		
		1 : 6,29	1 : 6,20
14,150 »	16,4		
		1 : 6,55	1 : 7,10
73,500 »	16,5		

Résistance observée.	Temp. °C.	Rapport des dilutions.	Rapport des résist.
Sel microcosmique NaH_4AzHPO_4.			
250 ohms.	15,3		
		1 : 8,15	1 : 7,56
1,868 »	15,4		
		1 : 7,06	1 : 6,97
12,280 »	15,5		
		1 : 5,37	1 : 5,69
53,800 »	15,5		
Sels des acides condensés.			
Borax $Na_2B_4O_7$.			
471 ohms.	17,6		
		1 : 7,63	1 : 6,77
3,156 »	17,6		
		1 : 6,60	1 : 6,08
18,170 »	17,5		
		1 : 5,59	1 : 5,41
76,000 »	17,5		
Silicates de sodium.			
711 ohms.	16,3		
		1 : 5,21	1 : 4,64
3,240 »	16,5		
		1 : 7,00	1 : 6,44
19,300 »	16,5		
		1 : 4,91	1 : 4,92
70,000 »	16,5		
Sels neutres.			
L'acide polybasique, la base monacide.			
Phosphate trisodique Na_3PO_4.			
1,302 ohms.	15,4		
		1 : 4,61	1 : 4,41
5,650 »	15,2		
		1 : 3,83	1 : 4,09
22,700 »	13.3		
		1 : 3,85	1 : 4,36
70,300 »	16,2		
Carbonate de sodium Na_2CO_3.			
396 ohms.	14,4		
		1 : 9,26	1 : 7,86
3,085 »	14,6		
		1 : 5,39	1 : 5,95
17,400 »	14,8		
		1 : 6,90	1 : 7,23
91,600 »	14,9		

[1]) La série s'est faite avec de l'eau distillée d'une résistance de 20,000 ohms, du reste moins exacte et interrompue a un endroit.

Résistance observée.	Temp. °C.	Rapport des dilutions.	Rapport des résist.
Carbonate de potassium K_2CO_3.			
275 ohms.	15,5		
		1 : 6,68	1 : 5,97
1,624 »	15,7		
		1 : 6,39	1 : 7,21
11,100 »	15,8		
		1 : 6,64	1 ; 7,21
58,700 »	15,9		
Sulfate de sodium Na_2SO_4.			
645 ohms.	15,1		
		1 : 7,37	1 : 6,54
4,157 »	15,2		
		1 : 7,42	1 : 7,11
27,100 »	15,4		
		1 : 4.22	1 : 4,24
87,500 »	15,6		
Sulfate d'ammonium $(AzH_4)_2SO_4$.			
196 ohms.	15,2		
		1 : 5,20	1 ; 4,47
867 »	15,6		
		1 : 6,17	1 : 5,67
4,800 »	15,9		
		1 : 9,88	1 : 9,29
38,500 »	16,1		
		1 : 3,58	1 : 3,51
98,200* »	16,3		
Acide polybasique, base polyacide.			
Sulfate de zinc $ZnSO_4$.			
825 ohms.	15,4		
		1 : 6,06	1 : 4,49
3,610 »	15,7		
		1 : 6,60	1 : 5,56
18,620 »	15,9		
		1 : 5,97	1 : 5,52
74,500 »	15,9		
Sulfate de cuivre $CuSO_4$.			
546 ohms.	16,4		
		1 : 6,55	1 : 4,87
2,635 »	16,3		
		1 : 7,36	1 : 6,09
15,750 »	14,7		
		1 : 2,77	1 : 2,75
37,000 »	15,3		
		1 : 3,73	1 : 3,88
100,600* »	15,3		
Acides monobasiques, base polyacide.			
Acétate de cuivre $Cu(CH_3COO)_2$.			
831 ohms.	15,9		
		1 : 7,25	1 : 4,52
3,700 »	16,1		
		1 : 6,27	1 : 4,79
16,800 »	16,3		
		1 : 5,25	1 : 4,76
64,800 »	16,4		
Acétate de zinc $Zn(CH_3COO)_2$.			
540 ohms	17,4		
		1 : 7,93	1 : 6,22
3,327 »	17,4		
		1 : 6,34	1 : 5,81
18,280 »	17,4		
		1 : 6,87	1 : 6,58
88,000 »	17,65		
Azotate de zinc $Zn(AzO_3)_2$.			
442 ohms.	15,5		
		1 : 4,56	1 : 4,16
1,819 »	15,7		
		1 : 7,61	1 : 7,12
12,390 »	15,7		
		1 : 5,69	1 : 5,61
56,400 »	15,8		
Azotate de calcium $Ca(AzO_3)_2$.			
525 ohms.	15,4		
		1 : 6,50	1 : 5,98
3,087 »	15,7		
		1 : 8,28	1 : 7,82
22,320 »	15,9		
		1 : 8,15	1 : 8,45
118,000* »	16,1		
Chlorure de cuivre $CuCl_2$.			
247 ohms.	16,8		
		1 : 3,85	1 : 3,53
852 »	17,6		
		1 : 4,29	1 : 3,97
3,380 »	17,2		
		1 : 4,05	1 : 3,81
12,460 »	17,1		
		1 : 6,13	1 : 5,89
59,500 »	17,1		

Résistance observée.	Temp. °C.	Rapport des dilutions.	Rapport des résist.
Chlorure de zinc $ZnCl_2$.			
232 ohms.	17,5	1 : 4,84	1 : 4,29
998 »	17,3	1 : 8,26	1 : 7,58
7,360 »	17,4	1 : 8,72	1 ; 8,63
52,100 »	17,4		
Chlorure de magnésium $MgCl_2$.			
564 ohms.	17,2	1 : 5,46	1 : 4,93
2,740 »	17,4	1 : 6,71	1 : 6,49
16,800 »	17,4	1 : 6,87	1 : 6,77
82,500 »	17,5		
Chlorure de calcium $CaCl_2$.			
276 ohms.	15,0	1 : 5,75	1 : 5,19
1,423 »	15,2	1 : 6,40	1 : 5,97
8,240 »	15,4	1 : 5,07	1 : 4,93
35,800 »	15,5	1 : 4,42	1 : 4,56
105,200* »	15,5		
Acides monobasiques, bases monacides.			
Cyanure de potassium $KCAz$.			
221 ohms.	15,6	1 : 7,07	1 : 6,79
1,480 »	15,8	1 : 6,06	1 : 6,85
9,570 »	16,2	1 : 5,04	1 : 5,88
43,900 »	16,4		
Sulfocyanure de potassium $KSCAz$			
175 ohms.	14,6	1 : 6,45	1 : 6,17
1,070 »	14,8	1 : 4,79	1 : 4,67
4,875 »	15,0	1 : 6,47	1 : 6,48
27,700 »	15,2	1 : 4,67	1 : 5,08
89,000 »	15,2		
Acétate de sodium $NaCH_3COO$.			
470 ohms.	16,3	1 : 7,37	1 : 6,70
3,100 »	16,5	1 : 6,93	1 : 6,73
19,500 »	16,7	1 : 7,61	1 : 7,68
101,500 »	16,6		
Chlorate de potassium $KClO_3$.			
270 ohms.	15,2	1 : 6,68	1 : 6,19
1,646 »	15,6	1 : 6,81	1 : 6,62
10,320 »	16,2	1 : 5,62	1 : 5,58
47,600 »	16,4		
Azotate d'argent $AgAzO_3$.			
456 ohms.	16,3	1 : 6,47	1 : 6,13
2,745 »	16,6	1 : 5,84	1 : 5,81
15,150 »	16,8	1 : 6,34	1 : 6,44
75,400 »	16,9		
Azotate d'ammonium AzH_4AzO_3.			
315 ohms.	16,6	1 : 7,83	1 : 7,34
2,295 »	16,7	1 : 7,66	1 : 7,50
16,250 »	16,7	1 : 10,14	1 : 10,86
107,500* »	16,8		
Fluorure de sodium $NaFl$.			
224 ohms.	15,8	1 : 4,29	1 : 4,02
870 »	16,1	1 : 4,60	1 : 4,48
3,800 »	16,6	1 : 6,28	1 : 6,13
21,400 »	17,0	1 : 5,09	1 : 5,18
81,200 »	17,0		

Résistance observée.	Temp. °C.	Rapport des dilutions.	Rapport des résist.
Jodure d'ammonium AzH_4J.			
424 ohms.	10,4		
2,550 »	10,8	1 : 6,38	1 : 6,14
12,440 »	11,3	1 : 5,21	1 : 5,09
73,150 »	11,55	1 : 7,43	1 : 7,52
Jodure de potassium KJ.			
347 ohms.	15,5		
2,085 »	15,9	1 : 6,33	1 : 6,10
29,400 »	16,1	1 : 16,18	1 : 15,6
111,000* »	16,4	1 : 5,69	1 : 5,50
Jodure de sodium NaJ.			
237 ohms.	17,1		
1,882 »	17,2	1 : 8,66	1 : 7,99
15,030 »	17,3	1 : 8,67	1 : 8,37
76,100 »	17,3	1 : 6,47	1 : 6,43
Bromure de potassium KBr.			
539 ohms.	11,1		
3,112 »	11,4	1 : 6,08	1 : 5,85
14,220 »	11,7	1 : 4,82	1 : 4.78
70,530 »	11,9	1 : 6,11	1 : 6,23
Bromure de sodium $NaBr$.			
204 ohms.	12,1		
1,150 »	12,2	1 : 6,07	1 : 5,67
7,790 »	12,3	1 : 7,19	1 : 6,96
46,700 »	12,35	1 : 6,86	1 : 6,97

Résistance observée.	Temp. °C.	Rapport des dilutions.	Rapport des résist.
Chlorure d'ammonium AzH_4Cl.			
179 ohms.	17,4		
1,475 »	17,4	1 : 9,05	1 : 8,27
12,060 »	17,4	1 : 8,74	1 : 8,49
77,400 »	17,4	1 : 8,39	1 : 8,28
Chlorure de sodium $NaCl$ et Azotate de potassium $KAzO_3$ voir table A'.			
Mélange de chlorure de sodium et d'acide chlorhydrique $NaCl + \frac{1}{4} HCl$.			
273 ohms.	15,8		
1,337 »	16,2	1 : 5,15	1 : 4,96
10,065 »	16,7	1 : 7,56	1 : 7.86
59,500 »	17,0	1 : 5,67	1 : 7,30
Eau d'ammoniaque H_3Az.			
3,827 ohms.	16,8		
9,220 »	16,5	1 : 7,54	1 : 2,50
25,800 »	16,5	1 : 12,78	1 : 3,05

Tab. A'.

Résistance observée.	Temp. °C.	Rapport des dilutions.	Rapport des résist.	Résistance observée.	Temp. °C.	Rapport des dilutions.	Rapport des résist.
Acide azotique $HAzO_3$.				Azotate de potassium $KAzO_3$.			
118 ohms.	14,6	1 : 2,00	1 : 2,12	211 ohms.	16,0	1 : 1,99	1 : 1,94
248 »	15,2	1 : 2,00	1 : 2,05	408 »	16,2	1 : 1,99	1 : 1,94
506 »	15,4	1 : 2,01	1 : 1,99	784 »	16,4	1 : 1,99	1 : 1,94
1,011 »	15,2	1 : 2,00	1 : 2,02	1,515 »	16,4	1 : 2,00	1 : 1,96
2,000 »	15.8	1 : 1,99	1 : 2,02	2,931 »	16,6	1 : 2,00	1 : 1,98
4,035 »	15,4	1 : 1,99	1 : 2,05	5,705 »	16,6	1 : 2,00	1 : 1,98
8,082 »	15,6	1 : 2,01	1 : 2,18	10,950 »	16,7	1 : 2,00	1 : 1.99
16,520 »	15,5	1 : 2,00	1 : 2,22	20,500 »	16.8	1 : 2,00	1 : 1,97
33,400 »	15,5	1 : 1,99	1 : 2,36	35,400 »	17,1	1 : 1,99	1 : 1,96
64,500 »	15,5	1 : 2,00	1 : 2,01	60,000 »	17,0	1 : 1,99	1 : 2,01
98,100* »	15,6			91,300* »	17,0		
Chlorure de sodium $NaCl$ [1].							
591,5 ohms.	16,8	1 : 2,01	1 : 1,99				
1,130 »	17,2	1 : 1,99	1 : 1,97				
2,095 »	17,4	1 : 2,00	1 : 1,97				
3,715 »	17,5	1 : 2,00	1 : 1,98				
6,145 »	17,6	1 : 1,99	1 : 1,97				
9,150 »	17,7	1 : 1,97	1 : 1,96				
12,110 »	17,7						

Déjà à l'aide de ces tableaux, on pourrait tirer la plupart des conclusions exposées au paragraphe suivant. Mais les relations particulières, à l'égard de la conductibilité galvanique des solutions fort diluées, se manifestent avec plus de netteté, si on calcule de nouveau les nombres des tableaux *A* et *A'*, selon la formule (3), lorsqu'on obtient les nombres contenus dans le tableau *B*.

[1]) On employa à la dilution une eau dont la résistance était de 18,460 ohms (à 17,8° C.).

La quantité x, qui y figure, la définition de laquelle on retrouve au § 9, a été nommée, pour plus de brièveté, *exposant de dilution de la résistance ou tout simplement exposant de dilution.* Hors les préparations mentionnées au paragraphe précédent, les tableaux A et B font voir aussi les propriétés d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure de sodium, dissous dans de l'eau, pour établir une comparaison entre ce mélange et les sels acides.

L'exposant de dilution varie avec la concentration. Mais cette dernière propriété, n'ayant pas pu être déterminée dans un grand nombre de cas, le *tableau B a été arrangé en vue de la conductibilité au lieu de la concentration, ce qui ne cause pas de changement notable à l'aspect du tableau B.* C'est pourquoi des lignes verticales ont été tirées, désignant les conductibilités (l) 128, 64, 32, 16, 8, 4, 2, 1, 0,5, 0,25, 0,125 et 0,063, calculées après la formule (4). Voici la signification de la première ligne horizontale, p. ex.: si une solution de soude caustique de la conductibilité 33,0, est diluée, jusqu'à ce qu'elle ait la conductibilité 3,87, la valeur moyenne de l'exposant de dilution entre ces limites est 2,18, etc. Les points au tableau désignent les limites (conductibilités) entre lesquellles l'exposant de dilution, placé au milieu d'eux, est valabe. Afin de compléter le tableau B, le tableau B' a été calculé après les nombres de M. LENZ[1]). Le tableau B' donne l'exposant de dilution de solutions, beaucoup moins diluées que celles que nous avons employées. Les solutions les plus diluées au tableau B', sont en général d'une concentration à peu près aussi grande que les solutions les moins diluées au tableau B.

[1]) LENZ, l. c.

Tab. B.

	128	64	32	16	8	4	2	1	0,5	0,25	0,12	0,06
$NaOH$			•	2,18		•		2,21		•		
KOH	•	1,99	•	2,23			•	2,25		•		
$Ca(OH)_2$		•	1.97	•	2,31		•	2,25		•		
$Ba(OH)_2$				• 1,98	• 2,05	•	•	2,57	• 2,25	•		
HCl				•	2,01		•	2,19		•		
$HAzO_3$			•	2,02		•		2,18	•			
H_2SO_4			•	1,94	•		2.04	•				
»			•		1,94	•		2,16		•		
HPO_3					•	1,95		•	2,21	•		
$KHSO_4$		•	1,84		•	1,99	•	2,17		•		
NaH_2PO_4			•	1,92		•	2,07		•	2,14		•
$KHCO_3$		•	•	1,96	•		1,99	•	2,06		•	
NaH_4AzHPO_4			•	1,95	•		1,99	•	2,05	•		
$Na_2B_4O_7$			•	1,92		•	1,94	•		1,98	•	
Silicates de sodium				•	1,91	•	1,94		•	2,00	•	
Na_3PO_4					•	1,96	•	2,08	•	2,24	•	
K_2CO_3			•	1,92		•	2,09		•	2,06		•
Na_2CO_3				•	1,90		•	2,08	•		2,04	•
Na_2SO_4				•	1,92	•		1,97	•	2,00		•
$(AzH_4)_2SO_4$		•	1,88	•	1,94	•		1,96		• 1,98	*•	
$ZnSO_4$				•	1,78	•	1,88		•	1,94	•	
$CuSO_4$				•	1,79		•	1,87	•	1,99	•	2,04	.*
$Cu(CH_3COO)_2$					•	1,70	•	1,81	•		1,92	•	
$Zn(CH_3COO)_2$				•	1,84		•	1,94	•		1,97	•	
$Zn(AzO_3)_2$				•	1,92	•	1,95		•	1,99	•		
$Ca(AzO_3)_2$				•		1,94	•	1,96		•	2,02		.*
$CuCl_2$			•	1,91	•	1,93	•	1,94	•	1,97	•		
$ZnCl_2$			•	1,90	•		1,94	•	1,99		•		
$MgCl_2$				•	1,92		•	1,98	•	1,99		•	
$CaCl_2$			•	1,92		•	1,95	•	1,98		•	1,99	*.
$KCAz$			•	1,97		•	2,10		•	2,14	•		
$KSCAz$		•		1,97	•	1,98	•		2,00	•	2,10		•
$NaCH_3COO$				•	1,94		•	1,98		•	2,01	*.	
$AgAzO_3$				•	1,96		•	1,99	•		2,01	•	
AzH_4AzO_3			•	1,96		•		1,98	•				
	128	64	32	16	8	4	2	1	0,5	0,25	0,12	0,06

	128	64	32	16	3	4	2	1	0,5	0,25	0,12	0,06
$KAzO_3$		1,95	1,95	1,95	1,96	1,98	1,98	1,99	1,97	1,97	2,01	*
$KClO_3$				1,95		1,98			2,00			
$NaFl$			1,94		1,98		1,98			2,01		
AzH_4J				1,97			1,98		2,01			
NaJ				1,95			1 98		2,00			
KJ				1,97			1,98					
$NaBr$			1,95			1,98			2,01			
KBr				1.97			1,99		2,01			
AzH_4Cl			1,95			1,98			1,99			
$NaCl$				1,98	1,98	1,97	1,98	1,98	1,99			
$NaCl+\frac{1}{4}HCl$			1,97			2,03			2,19			
	128	64	32	16	8	4	2	1	0,5	0,25	0,12	0,06

Tab. B'.

	2048	1024	512	256	128	64	32
$NaOH$			1,91	1,96	1,98		
KOH				1,96	1,98		
HCl	1,92	1,94	1,97	1,98	1,97	1,99	
$HAzO_3$	1,92	1,94	1,97				
H_2SO_4			1,88	1,86	1,84	1,83	
$KHSO_4$		1,81	1,80	1,80	1,78		
$KHCO_3$				1,87	1,88	1,89	
K_2CO_3				1,85	1,86	1,88	
Na_2CO_3				1,75	1,79	1,83	
Na_2SO_4				1,76	1,81	1,83	
$(AzH_4)_2SO_4$			1,82	1,85	1,83		
AzH_4AzO_3			1,91	1,89	1,91		
$KAzO_3$			1,85	1,87	1,90		
AzH_4Cl			1,91	1,91	1,94		
$NaCl$			1,87	1,90	1,92		
	2048	1024	512	256	128	64	32

§ 12. Discussion préliminaire des tableaux précédents.

A l'égard de la grandeur de l'exposant de dilution, *il existe une analogie indubitable entre les substances congénères au point de vue chimique.* Le tableau B (ainsi que B'), qui est disposé d'après les propriétés chimiques des substances, contient en premier lieu les corps possédant l'exposant de dilution le plus grand, passe ensuite à ceux d'un exposant très variable et finit par les sels d'un exposant à peu près invariable, qui diffère peu de la valeur 2. Ci-dessous nous exposerons quelques-uns des points de vue, les plus évidents qui se présentent en examinant le tab. B (et B').

1) *Toutes les solutions aqueuses des électrolytes ont, dès le commencement,* (à une dilution non pas par trop excessive) *un exposant de dilution inférieur au nombre 2.* D'après le tab. B, il semble que les solutions de quelques corps, savoir ceux de la soude caustique et des acides azotique et chlorhydrique ne seraient pas soumises à cette loi, mais le tab. B' montre, que lesdits corps ne font pas exception à la règle générale.

2) *L'exposant de dilution augmente en général en même temps que la dilution.* Cela vaut pour les cas généraux excepté pour un petit nombre de corps (quelques hydrates et les carbonates des metaux alcalins), cas exceptionnels qui n'ont pas de trop grande importance (voir §§ 17 et 19).

3) *Les sels de potassium, de sodium et d'ammonium d'un même acide se ressemblent beaucoup les uns aux autres à l'égard de l'exposant de dilution.* Comme exemple nous pouvons citer l'analogie entre les sept sels des halogènes, énumérés à la fin du tab. B. Les solutions de soude et de potasse caustiques se comportent aussi de la même manière, ainsi que les carbonates, les sulfates et les azotates de sodium et de potassium.

4) *Les composés de chlore, de brome et d'iode sont aussi analogues.* A ces sels se joignent les sels des acides azotique, chlorique et fluorique, mais non ceux des acides cyanique et rhodanique. L'analogie des acides azotique et chlorhydrique est incontestable. Les exemples sont trop nombreux pour être specifiés.

5) *Les eaux de chaux et de baryte sont plus voisines l'une à l'autre qu'à quelque autre corps examiné.*

6) *Les acides sulfurique et phosphorique montrent une grande analogie, ainsi que leurs sels (à l'exception de Na_3PO_4), qui à cet égard ressemblent aux carbonates.*

7) *Les sels des métaux lourds forment un groupe naturel distingué par un exposant de dilution assez petit,* qui s'approche au nombre 2 quand la dilution va en grandissant. Les sels de magnésium et des métaux alcalino-terreux font la transition des sels mentionnés aux sels des métaux alcalins.

8) *Les sels acides se comportent comme les mélanges des acides et des sels neutres,* comme on peut le voir, en comparant les chiffres obtenus pour un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure de sodium aux chiffres correspondants des sels acides. Cela n'a rien d'étonnant, si l'on sait que les sels acides se divisent en acide et en sel neutre dans les dissolutions assez étendues.

9) Si l'on voudrait calculer *l'exposant de dilution* des solutions de certains corps, savoir *l'ammoniaque et l'acide borique,* on trouverait des chiffres *fort inférieurs à ceux des corps déjà mentionnés.* Ces corps ont été nommés par M. KOHLRAUSCH [1]) »conducteurs d'un ordre inférieur». L'exposant de dilution de ces corps ne semble pas se rapprocher au nombre 2, si l'on atténue leurs dissolutions. Ils ne sont pas rangés dans le tab. B.

Partout on peut remarquer une analogie si frappante entre les qualités chimiques des corps et leur relation à l'égard de l'exposant de dilution que l'on ne saurait peut-être se figurer une confirmation plus évidente de la raison de classer d'après des principes chimiques, comme l'a fait M. KOHLRAUSCH, la matière à examiner, autrement à peu près impossible d'embrasser.

§ 13. Conductibilité moléculaire.

D'après la formule (3), on peut calculer la conductibilité moléculaire dans chaque cas special. La formule nommée contient la quantité d'électrolyte dissous (P). Il ne nous a pas été possible de fixer cette quantité par voie analytique, mais seulement par la pesée des électrolytes. Comme les substances examinées sont hygroscopiques et aussi un peu impures, cette détermination ne peut pas posséder une grande exactitude. Ainsi, les substances qui ne sont pas hygroscopiques à un degré remarquable donnent les resultats les plus valables, sur lesquels nous avons aussi fondé les considérations suivantes.

---

[1]) KOHLRAUSCH, Ann. de WIEDEMANN, Tome 6 p. 190. (1878).

Dans un ouvrage précédent [1]) M. LENZ a proposé l'idée suivante, savoir que »*la conductibilité des solutions de sels haloïdes est proportionelle au poids équivalent de l'ione positif (kathione) ou à un multiple simple de ce poids*». Quand même on voudrait supposer que le kathione de AzH_4Cl soit $AzH_4OH + H$, celui de KCl, $KOH + H$ etc. (idée, qui du reste *contredit les recherches fondamentales de M. Hittorf* sur la marche des iones [2]), il est évident que cette proposition soit insoutenable. *En vertu de la différence des exposants de dilution appartenant à p. ex.* $ZnCl_2$ *et* AzH_4Cl, *la conductibilité moléculaire de celui-là s'accroît de 19,5 pour cent, pendant que le nombre analogue de celui-ci ne varie que de 9,3 pour cent*, si on dilue leurs solutions dans les proportions resp. de 1 : 348 et de 1 : 664. En conséquence, *il faut que la proposition citée, quand même elle serait vraie pour une concentration certaine, soit contraire à la réalité* pour une autre concentration. Le chiffre du chlorure de zinc p. ex., qui, à une dilution médiocre, s'écarte de celui du chlorure d'ammonium de 5,5 pour cent, doit, à une dilution très grande, s'en écarter de plus de 15 pour cent.

La conductibilité des acétates. Si on calcule la conductibilité moléculaire de l'acétate de cuivre, on trouve que ce chiffre, pour la concentration la plus grande examinée par nous, s'élève à environ $320 \cdot 10^{-8}$ (le nombre moléculaire de $\frac{1}{2}Cu(CH_3COO)_2$ étant $= \frac{1}{27,6}$). Il faut que ce chiffre soit beaucoup plus petit pour des concentrations plus grandes. En employant le tab. 12 de l'ouvrage cité de M. KOHLRAUSCH (p. 183) pour le calcul de la conductibilité moléculaire de $\frac{1}{2}Cu(CH_3COO)_2$, on trouve que ce chiffre devrait être $520 \cdot 10^{-8}$ d'après les principes qui y sont exposés. L'acétate de zinc semble se comporter d'une manière analogue. Pour cette raison il est probable que *les acétates de la série magnésienne présentent la même anomalie que les sulfates de la dite série* (dont la conductibilité moléculaire est très inférieure à la valeur calculée d'après les chiffres valables pour les autres sulfates; voir l'ouvrage cité de M. KOHLRAUSCH). Un examen précis des chiffres de M. KOHLRAUSCH fait voir que *les chlorures de la même série présentent aussi une tendance faible au même sens.* Calculée d'après les

---

[1]) LENZ. Ann. de POGGENDORFF, T. 160 p. 434 (1877).
[2]) HITTORF. Ann. de POGGENDORFF, T. 89 p. 177, T. 98 p. 1, T. 103 p. 1, T. 106 pp. 337 et 513 (1853—59).

chiffres du *KCl*, »la conductibilité moléculaire» du *Cl* devient $50 . 10^{-7}$, calculée d'après les chiffres du *NaCl* le même nombre est trouvé égal à $51 . 10^{-7}$. Les chlorures de *Cu* et de *Mg* donnent des nombres un peu moindres, savoir $48 . 10^{-7}$ et $49 . 10^{-7}$. (KOHLRAUSCH, l. c.).

Si pourtant, on dilue la solution de l'acétate de cuivre, la conductibilité moléculaire augmente très vite. Ainsi, elle s'élève pour les nombres moléculaires $\frac{1}{200}$, $\frac{1}{1254}$ et $\frac{1}{6580}$ aux nombres $512 . 10^{-8}$, $671 . 10^{-8}$ et $740 . 10^{-8}$ et *surpasse de beaucoup le chiffre calculé* $520 . 10^{-8}$. La tendance de monter est très marquée, même aux dilutions les plus atténuées, l'exposant de dilution n'excédant pas le chiffre 1,92.

D'une manière analogue se comportent les solutions des sulfates de cuivre et de zinc. Quand, d'après le tab. 12 déjà cité (de M. KOHLRAUSCH), leur conductibilité moléculaire est environ $340 . 10^{-8}$ (au lieu de la valeur normale $690 . 10^{-8}$), nous avons trouvé pour la concentration la plus grande employée $\left(\frac{1}{32,6} (\frac{1}{2}CuSO_4)\right)$ [1] le chiffre $572 . 10^{-8}$ et pour $\frac{1}{51,3} (\frac{1}{2}ZnSO_4)$ le chiffre $611 . 10^{-8}$, ainsi, plus grande que $340 . 10^{-8}$, mais moindre que le chiffre normal $690 . 10^{-8}$. Néanmoins la conductibilité moléculaire surpassa aussi ce chiffre dernier. Elle se porta à $937 . 10^{-8}$ pour $\frac{1}{4340} (\frac{1}{2}CuSO_4)$ et à $1059 . 10^{-8}$ pour $\frac{1}{12280} (\frac{1}{2}ZnSO_4)$. L'expérience indique que *les autres sels, possédant une petite conductibilité, ont aussi des qualités analogues.* Ainsi p. ex., la conductibilité moléculaire de $\frac{1}{2}CaCl_2$ est, d'après les chiffres de M. KOHLRAUSCH, $750 . 10^{-8}$, et nous l'avons trouvée pour $\frac{1}{24,3} (\frac{1}{2}CaCl_2)$ égale à $870 . 10^{-8}$ et pour $\frac{1}{20000} (\frac{1}{2}CaCl_2)$ égale à $1075 . 10^{-8}$. Tous les sels doués d'une petite conductibilité moléculaire, ont l'exposant de dilution petit, quand, au contraire, les sels des métaux alcalins, qui, selon M. KOHLRAUSCH, sont doués de la plus grande conductibilité moléculaire, ont un exposant de dilution à peu près égal à 2. Ainsi la conductibilité moléculaire du chlorure de sodium (qui d'après M. KOHLRAUSCH doit être égale à $800 . 10^{-8}$) ne varie qu'entre les chiff-

[1]) Raccourcissement au lieu de: la concentration telle que le nombre moléculaire était $\frac{1}{32,6}$. De tels raccourcissements sont souvent employés ci-dessous.

res suivants. Pour $\frac{1}{54,7}$ $(NaCl)$ elle est $= 955 \,.\, 10^{-8}$ et pour $\frac{1}{23100}$ $(NaCl)$ elle s'est élevée à $1046 \,.\, 10^{-8}$.

Un petit exposant de dilution cause une augmentation rapide de la conductibilité moléculaire pendant l'atténuation, lorsque, au contraire, un exposant égal à 2 indique que la conductibilité moléculaire est invariable. Ainsi nous pouvons des faits cités déduire les lois suivantes:

1) *Les chiffres donnés par* M. KOHLRAUSCH (valables pour les dilutions médiocres) *sont tous trop petits pour les solutions salines très diluées.*

2) *Il faut ne pas ajouter une importance considérable aux anomalies que présentent les solutions de sels de la série magnésinne (de zinc et de cuivre)* à l'égard de la conductibilité moléculaire, car ces anomalies sont éffacées à de grandes dilutions.

3) *Les solutions de sels semblent présenter une tendance marquée de s'approcher les unes des autres à l'égard de la conductibilité moléculaire pour de grandes dilutions* [1]). Pourtant la valeur limite commune de cette quantité n'a pas été atteinte aux dilutions employées dans les expériences ci-décrites.

Quant aux acides et aux bases, on peut étendre les propositions 1 et 3 ci-dessus de sorte qu'ils valent pour ces corps. Si, procédant des chiffres donnés par M. LENZ dans son ouvrage cité, on calcule la conductibilité moléculaire des solutions examinées par nous (dont l'exposant de dilution ne surpasse pas 2), on trouve les valeurs suivantes; pour $\frac{1}{317}$ (HCl) la conductibilité est $3425 \,.\, 10^{-8}$, pour $\frac{1}{148}$ $HAzO_3$ elle est $3556 \,.\, 10^{-8}$ et pour $\frac{1}{101,2}$ $(\frac{1}{2}H_2SO_4)$ elle est $2888 \,.\, 10^{-8}$. Ces mêmes chiffres ont été calculés par M. KOHLRAUSCH [2]), qui a trouvé les valeurs respectives $3230 \,.\, 10^{-8}$, $3360 \,.\, 10^{-8}$ et $2030 \,.\, 10^{-8}$. Ainsi les propositions citées sont vraies pour les acides.

La conductibilité moléculaire d'une solution de soude caustique, préparée par la solution du métal sodium dans de l'eau,

---

[1]) La proposition enoncée est en pleine concordance avec les ouvrages de M. LENZ, Ann. de POGGENDORFF, T. 160, p. 432 (1877) (où un cas spécial est proposé) et Mém. de l'Ac. Imp. d. Sc. d. S:t Pétersbourg 7:e Sér. Tome 26, N:o 3, Tab. 39 pp. 30 et 31 (1878).

[2]) KOHLRAUSCH. Ann. de POGGENDORFF, T. 159 p. 267 (1876).

est trouvée pour $\frac{1}{30,5}$ *(NaOH)* égale à $1862 . 10^{-8}$. Le chiffre analogue valable pour *KOH* doit être d'après M. Lenz (l. c.) $1954 . 10^{-8}$. Les valeurs calculées par M. KOHLRAUSCH sont pour *NaOH* $1780 . 10^{-8}$ et pour *KOH* $1980 . 10^{-8}$. Les bases sont ainsi soumises à la loi 3.

§ 14. Coëfficients de température de la conductibilité.

De nombreux auteurs [1]) ont énoncé la supposition que pour les solutions aqueuses extrêmement diluées (au moins pour celles des sels) le coëfficient de température se rapprocherait à une valeur limite commune. On a été incliné à identifier cette valeur avec le coëfficient de température du frottement intérieur de l'eau distillée à raison de motifs purement théoriques. (Ce coëfficient est selon M. O. E. MEYER [2]) 0,0262, selon M. GROTRIAN [3]) 0,0247). *En général, on ne peut pas déterminer les coëfficients de température pour des solutions extrêmement atténuées* à cause de la solubilité du verre du vaisseau à résistance aux hautes températures [4]), mais la plupart d'eux sont pris à une résistance de 500—1500 ohms environ, dans quel cas la solubilité du verre n'influe que d'une manière insensible. Pour la comparaison nous avons emprunté quelques chiffres de l'ouvrage cité de M. KOHLRAUSCH. Ceux-ci valent naturellement pour des solutions beaucoup plus concentrées que celles que nous avous employées, savoir pour les solutions les plus diluées mentionnées par M. KOHLRAUSCH. Ils sont marqués d'un *K*.

Tab. C.

Préparat. et coëfficient de temp.	Conductibilité.	Température.	Préparat. et coëfficient de temp.	Conductibilité.	Température.
$HAzO_3$			*HCl*		
0,0215	25,9	16,4—26,2	0,0155	11,7	16,8—26,7
0,0195	2,53	16,2—24,8	0,0189	2,03	15.1—27,9
0,0188	0,28	16,8—25,0	0,0172	0,231	15,2—24,5

[1]) KOHLRAUSCH. Ann. de WIEDEMANN, T. 6. p. 192 (1879). STEPHAN Ann. de WIED. T. 17 p. 73 (1882).
[2]) D'après une citation de M. C. STEPHAN l. c. p. 794.
[3]) GROTRIAN Ann. de WIED. T. 8 p. 530 (1879).
[4]) Selon MM. EXNER et GOLDSCHMIED. Ann. de WIED. T. 4. p. 417 (1878) etc. T. 6 p. 73 (1879).

Préparat. et coëfficient de temp.	Conductibilité.	Température.
H_2SO_4		
0,0124	30,9	16,9—29,2
0,0168	4,9	18,4—27,3
HPO_3		
0,0157	5,92	11,2—26,2
0,0192	0,93	13,2—25,5
0,0199	0,23	10,1—24,2
KOH (0,0188 *K.*)		
0,0186	24,8	15,3—26,9
$KHSO_4$ (0,0087 *K.*)		
0,0160	7,28	16,6—25,2
NaH_2PO_4		
0,0253	17,6	16,8—24,4
0,0274	0,461	16,5—24,9
(KH_2PO_4 0,0221 *K.*)		
$KHCO_3$ (0,0206 *K.*)		
0,0231	4,28	16,4—24,8
NaH_4AzHPO_4		
0,0240	5,65	15,4—26,1
Na_3PO_4		
0,0266	8,3	7,1—27,2
Na_2CO_3 (0,0244 *K.*)		
0,0277	3,46	16,4—28,1
K_2CO_3 (0,0227 *K.*)		
0,0246	6,47	15,7—24,9
Na_2SO_4 (0,023 *K.*)		
0,0255	28,6	16,9—27,4
0,0263	2,09	6,4—24,8

Préparat. et coëfficient de temp.	Conductibilité.	Température.
Silicates de sodium		
0,0260	14,66	16,3—26,7
0,0232	0,49	16,5—26,3
$ZnSO_4$ (0,0226 *K.*)		
0,0230	12,9	15,3—28,6
0,025	0,52	15,9—25,3
$CuSO_4$ (0,0216 *K.*)		
0,0251	19,04	16,4—29,7
0,0243	0,65	14,7—30,4
$Cu(CH_3COO)_2$		
0,0213	12,6	15,9—30,9
0,0255	0,59	16,3—26,7
$Zn(AzO_3)_2$		
0,0243	5,8	15,7—25,3
$Ca(AzO_3)_2$ (0,0219 *K.*)		
0,0236	20,2	15,4—27,2
$CuCl_2$		
0,0243	41,6	16,8—34,5
0,0242	0,78	17,1—30,3
$ZnCl_2$		
0,0245	10,16	17,3—26,2
$MgCl_2$ (0,0226 *K.*)		
0,0259	18,07	17,2—27,4
$CaCl_2$ (0,0218 *K.*)		
0,0239	7,49	15,2—27,0
0,0256	0,26	15,5—26,5
$KCAz$ (0,0208 *K.*)		
0,0219	1,03	16,2—27,8

Préparat. et coëfficient de temp.	Conductibilité.	Température.	Préparat. et coëfficient de temp.	Conductibilité.	Température.
KSCAz			*$KAzO_3$* (0,0209 *K.*)		
0,0215	9,98	14,8—27,0	0,0222	0,79	15,6—28,0
$NaCH_3COO$ (0,0253 *K.*)			*$KClO_3$* (0,0212 *K.*)		
0,0251	22,8	16,3—27,2	0,0221	6,38	15,6—27,3
0,0246	0,49	16,7—23,8	*KJ* (0,0203 *K.*)		
$AgAzO_3$ (0,0218 *K.*)			0,0218	30,36	15,5—26,0
0,0227	22,8	16,3—30,2	0,0210	0,319	16,1—27,0

D'après le tab. C, les coëfficients de température des solutions très atténuées ne diffèrent que peu des valeurs trouvées par M. KOHLRAUSCH pour les solutions beaucoup plus concentrées. Ainsi *le coëfficient de température varie très peu avec la dilution,* quand celle-ci a surpassé une certaine limite. *En général, le coëfficient s'accroît par la dilution.* [1]) Cela se fait à un degré plus grand pour les sels acides, pour les sels dont les bases sont polyacides ou dont les acides sont polybasiques, que pour les sels d'une base mono-acide et d'un acide mono-basique. Comme, maintenant, les solutions de ceux-ci sont les meilleurs conducteurs de l'électricité de tous les sels proprement dits, on peut en tirer la conséquence qui se retrouve chez M. KOHLRAUSCH sous la forme suivante: »Les différences de conductibilité des corps divers diminuent en général à une température plus élevée» [2]). Cette proposition est parfaitement analogue à la proposition 3 du paragraphe précédent. Les corps peuvent être classés dans les mêmes groupes essentiels à l'égard du coëfficient de température et au point de vue de l'exposant de dilution, quoique les groupes soient beaucoup moins marqués au sujet du coëfficient de température. Donc nous pouvons énoncer les propositions suivantes.

---

[1]) Une relation qui se trouve vérifiée aussi aux concentrations plus grandes. »Si l'on augmente la teneur en sel, les coëfficients de température de tous les sels des acides monobasiques diminuent au commencement.» KOHLRAUSCH l. c. p. 194.

[2]) Voir KOHLRAUSCH l. c. p. 183.

1) *Les corps qui ont les plus grands exposants de dilution ont aussi en général les coëfficients de température les plus petits et vice versa.* La petitesse de l'exposant de dilution signifie que la conductibilité moléculaire de la solution s'accroît considérablement pendant l'atténuation; la grandeur du coëfficient de température signifie que la conductibilité moléculaire va en grandissant fortement pendant l'échauffement. Voilà la raison d'énoncer la proposition simple suivante:

2) *La dilution et l'échauffement exercent une influence de la même nature sur la conductibilité galvanique des électrolytes.*

Le bisulfate de potassium ne présente pas un coëfficient de température d'une petitesse aussi frappante aux dilutions plus considérables qu'aux concentrations plus grandes. Au contraire, ce coëfficient est un peu plus grand que celui de l'acide sulfurique. Quant aux sels acides, ils se rangent de telle manière que $KHSO_4$ est plus voisin des acides, tandis que les autres se comportent à peu près comme les sels neutres.

Concernant la variation du coëfficient de température avec la température elle même, nous n'avons fait que très peu d'expériences. En général, il ne semble pas être possible d'en tirer des conclusions importantes. Tantôt le coëfficient de température s'accroît, tantôt il diminue, lorsque la température s'élève. La solution étendue de l'acide sulfurique semble présenter des qualités très marquées sous ce rapport-ci, circonstance vérifiée par les expériences de MM. Exner et Goldschmied (l. c.).

Comme l'on vient de voir, la supposition mentionnée au commencement du paragraphe ne semble pas vérifiée par nos recherches. En général, les coëfficients de température présentent le même aspect à une dilution très grande qu'à une dilution médiocre. Ainsi les coëfficients appartenant aux divers sels diffèrent notablement les uns des autres. Du reste la valeur moyenne de ces coëfficients semble être un peu inférieure au coëfficient de température du frottement intérieur. Ce cas semble être général, au moins il est valable pour les solutions alcooliques. Ainsi la valeur moyenne du coëfficient pour six sels examinés par nous [1]) ne monte qu'à 0,019, tandis que le coëfficient du frottement intérieur de l'alcool est égal à 0,021 d'après les chiffres de M. Wijkander [2]) (Voir § 20).

[1]) Öfversigt af Kgl. Vetensk. Akademiens Förhandlingar 1883.
[2]) Wijkander Lunds Physiogr. Sällsk. Jubelskrift 1878. Beiblätter T. 3 p. 8.

CHAPITRE III.

Théorie.

§ 15. La conductibilité considérée comme fonction de la teneur en sel des solutions étendues.

La plupart de auteurs supposent qu'à de grandes dilutions la conductibilité est proportionnelle à la teneur en sel. Ainsi p. ex. M. KOHLRAUSCH[1]) pose la conductibilité $k = (u + v)\, m$, où $(u + v)$ est la conductibilité moléculaire, et où m désigne le nombre de molécules (le poids moléculaire de l'hydrogène égalé à 2 grammes) du corps contenu dans un litre de la solution. Pourtant il semble faire cet énoncé avec une certaine réserve, car dans un autre passage[2]) il dit: »Ce nombre moléculaire peut, d'après toutes les expériences, être posé proportionnel à la conductibilité d'une solution atténuée *(pourvu que l'atténuation extrême en soit exceptée...)*». Cependant il n'y a pas de difficulté à prouver qu'une telle proportionnalité s'ensuit de nécessité des principes posés dans son ouvrage, cité ci-dessus, et cela précisément pour les solutions d'une atténuation extrême. M. KOHLRAUSCH dit (p. 167) »Comme l'eau dissolvante ne fait fonction que de milieu, où les transports électrolytiques se passent, nous pouvons sans aucune réserve prétendre, comme l'ont fait MM. WIEDEMANN, BEETZ et QUINCKE, que la résistance galvanique d'une solution se compose des obstacles, mis au mouvement des parties de l'électrolyte par les particules de l'eau, par elles-mêmes, et probablement par les molécules non divisées de l'électrolyte. Mais cette considération se présente autrement, si l'on se borne aux solu-

---

[1]) KOHLRAUSCH, Ann. de WIEDEMANN. T. 6, p. 170 (1879).
[2]) KOHLRAUSCH, Göttinger Nachrichten. 1877, p. 184.

tions atténuées. Plus le nombre des molécules d'eau l'emporte sur celui de l'électrolyte, plus on doit considérer le frottement moléculaire des iones aux particules de l'eau, et plus on peut négliger le frottement mutuel de ceux-là».

Si, d'une part, nous avons une colonne fluide cylindrique, haute d'un mètre, dissolvant un décigramme de sel et contenant un litre, de l'autre part une colonne liquide de la même hauteur de la même teneur mais contenant deux litres, les phénomènes suivants auront lieu. Si un courant galvanique de la même intensité passe par les deux colonnes, il rencontre dans l'une et l'autre le même nombre de molécules de sel, qui se divisent, après quoi la marche des iones commence. Donc ceux-ci sont dans les deux cas du même nombre et de la même nature, et la résistance du liquide ne consiste qu'en le frottement de ces iones contre l'eau dissolvante, d'après le principe énoncé ci-dessus. Ainsi il faut que les deux colonnes opposent la même résistance au passage du courant. Si maintenant, on met, à côté de la première colonne, une autre semblable, ou que l'on remplace ladite colonne par une autre, haute d'un mètre et contenant 2 décigrammes de sel dans deux litres du dissolvant, le nouvel arrangement présentera une conductibilité deux fois plus grande que celle de la colonne remplacée. De là résulte qu'une colonne liquide, haute d'un mètre et contenant deux décigrammes d'un sel dans deux litres du dissolvant, présente une conductibilité deux fois plus grande que celle d'une autre colonne des mêmes dimensions, mais dont la teneur n'est que la moitié de celle de la colonne première. On voit aisément que la proposition mentionnée peut être généralisée sous la forme suivante:

1. *La conductibilité d'une solution de sel*[2]) *est proportionnelle à la quantité du sel dissous* (= au nombre de molécules électrolytiques y renfermées) *les autres circonstances influentes supposées invariables.*

Si maintenant nous appliquons l'énoncé suivant de M. HITTORF[1]): »Il faut admettre que le courant se partage entre deux sels dissous dans la proportion de la conductibilité de l'un et de l'autre, si les deux sels[2]) n'agissent pas l'un sur l'autre», nous pouvons démontrer la proposition suivante de la

[1]) HITTORF, Ann. de Poggendorff. T. 103, p. 46 (1858). Galvanismus de WIEDEMANN. 2 édit. T. 1, p. 611 (1874).
[2]) Sous la notion de sel peut être compris tout électrolyte.

même manière et sous les mêmes suppositions qu'à la proposition précédente:

2. *Si deux (ou plusieurs) sels sont dissous dans un même dissolvant non-conducteur, la conductibilité de la solution est égale à la somme des conductibilités que possèderait la solution, si une fois, l'un des sels seulement fût dissous, l'autre fois, l'autre des sels (etc. s'ils sont plusieurs).*

Voici un corollaire de la proposition précédente:

3. *La conductibilité d'une solution saline*[1]) *diluée est égale à la somme de la conductibilité de la solution, le dissolvant considéré comme non-conducteur, et de la conductibilité du dissolvant.*

Cet énoncé est d'une grande importance pour le calcul de la conductibilité des solutions étendues, et conduit à la formule (4) ci-dessus (voir § 9).

Les conclusions tirées ci-dessus sont déduites des idées qui sont en pleine concordance avec tous les faits connus, et par cela elles ont le même degré d'exactitude que ces idées acceptées par tout le monde.

§ 16. Action chimique.

Les énoncés 1, 2 et 3 sont déduits dans la supposition que les iones ne soient pas changés (de nombre ou de nature) par la quantité du dissolvant, et que l'action chimique de l'un sel dissous sur l'autre soit nulle. Aussi on sait bien, par expérience, que l'énoncé 2 ne vaut rien, si on mêle une base à un acide. De même il est évident que l'énoncé 1 n'est pas valable, si (comme p. ex. pour le cyanure de potassium) le sel se divise, lorsqu'on y ajoute de l'eau, de telle manière que l'acide et la base sont formés. En effet, il faut que, dans ce cas-ci, la conductibilité devienne plus grande, que ne le montre le calcul (si l'acide ou la base est forte; voir § 19).

Voilà pourquoi on est autorisé à intervertir les énoncés précédents 1 et 2; de telle manière nous obtenons les propositions suivantes.

4. *Si, à l'atténuation d'une solution quelconque, la conductibilité ne varie pas proportionnellement à la quantité de l'électrolyte, il faut qu'une altération chimique se soit passée dans la solution par l'addition du dissolvant.*

---

[1]) Sous la notion de sel peut être compris tout électrolyte.

5. *Si deux corps sont dissous dans la même eau, et que l'énoncé 2 ne soit pas applicable, il faut qu'une action chimique se soit développée entre les deux corps.*

Ces deux propositions pourront peut-être servir aux recherches chimiques des solutions diluées, qui ne sont guère accessibles aux expériences thermo-chimiques.

§ 17. Singularités des hydrates.

Maintenant nous allons appliquer les propositions déduites ci-dessus au tab. B et commencer par les hydrates qui y sont mentionnés. Tous les hydrates présentent, à une concentration assez grande, un exposant de dilution inférieur à 2 (tab. B et B), qui cependant bientôt considérablement surpasse ce chiffre. Plus loin, nous discuterons la cause de la valeur au commencement moindre de 2, relation caractéristique des solutions de tous les électrolytes examinés.

La raison pour laquelle l'exposant de dilution surpasse le chiffre 2 ne saurait être cherchée dans l'influence de l'eau pure, car l'eau ne saurait être supposée de diviser les hydrates (comme les sels). L'addition simple d'eau aux molécules de l'hydrate devrait, de l'autre part, s'opérer principalement à des dilutions moins excessives, et il est naturel de supposer, qu'elle agirait dans le même sens en ce cas-ci qu'aux dilutions plus grandes. Le changement de la nature de l'exposant en question ne peut donc pas s'expliquer par une telle supposition seule. Pourtant nous ne voulons pas nier que cette cause puisse coopérer à produire le phénomène mentionné.

Ainsi il faut en chercher l'explication dans la circonstance, que l'eau distillée, employée aux expériences, contient *des impuretés qui puissent chimiquement altérer les hydrates.* Comme maintenant, les bases sont attaquées le plus fortement par la dilution (c'est-à-dire, elles ont l'exposant le plus surpassant 2), il est naturel de soupçonner qu'une quantité *d'acide carbonique*, accidentellement contenu dans l'eau, puisse être la cause principale du phénomène. Le carbonate, qui se forme dans ces circonstances, est un conducteur bien plus mauvais que l'hydrate transformé, comme on le sait. Une remarque de cette nature a été faite par M. Lenz dans son ouvrage sur la conductibilité des solutions aqueuses atténuées (pp. 18 et 21). Afin d'évi-

ter cette circonstance perturbatrice, nous avons soigneusement fait bouillir l'eau employée, et ensuite nous avons fait une série d'expériences sur de la soude caustique, préparée par la solution de sodium métallique dans de l'eau, mais cette série donna des résultats complètement égaux à ceux obtenus pour l'eau non-bouillie. Donc, *la présence de l'acide carbonique dans l'eau n'est pas la cause cherchée.* En outre, *le verre du tube à résistance pourrait peut-être se dissoudre par les hydrates* (spécialement par les bases) et ainsi rabaisser la conductibilité conformément aux recherches de MM. EXNER et GOLDSCHMIED [1]). Pourtant il faut remarquer qu'une série s'accomplit en quelques heures. Si donc on laisse une solution de soude caustique se trouver pendant un temps assez long dans le tube à résistance, et que néanmoins il se montre que la résistance ne se soit pas accrue sensiblement, ce fait serait une preuve que la grandeur de l'exposant de dilution ne dépende pas de la solubilité du verre. Une telle épreuve a été effectuée. Une solution de soude caustique, présentant une résistance de 41,850 ohms à 12,3° C., fut conservée dans le tube à résistance pendant $4^1/_2$ heures, après quel temps elle offrit une résistance de 42,300 ohms à 11,9° C. Si l'on réduit cette résistance-ci à la temperature 12,3° C.. on trouve le chiffre 41,880 ohms (le coëfficient de température égalé à 0,022 à 18° C.). La différence entre les deux observations est tellement petite qu'elle retombe entièrement dans les erreurs d'observation. Ainsi nous n'avons pas trouvé la cause probable de la singularité des hydrates ici non plus.

Maintenant, il ne nous reste qu'une seule cause probable de ce phénomène. *Les sels dissous dans de l'eau distillée attaquent chimiquement les hydrates examinés.* Selon § 8, les sels que l'on peut soupçonner dissous dans l'eau, sont principalement le carbonate, l'azotate et, à un degré moindre, le chlorure de l'ammoniaque. Si l'on ajoute une base, telle que les bases examinées (KOH, $NaOH$, $Ba(OH_2)$ et $Ca(OH_2)$), à l'eau, la base doit prendre l'acide carbonique et l'acide azotique et H_3Az devient libre. L'ammoniaque est un très mauvais conducteur en comparaison des bases fortes mentionnées, et les sels qui viennent de se former, ne conduisent pas l'électricité mieux que les sels d'ammonium, qui existaient avant le

[1]) EXNER et GOLDSCHMIED, Ann. de WIEDEMANN. T. 4, p. 417 (1878) et T. 6, p. 73 (1879).

mélange. Il s'ensuit que la conductibilité d'une base forte se rabaisse lorsqu'on y ajoute de l'eau distillée, c'est-à-dire l'exposant de dilution des bases fortes est plus grand que 2. Si, au contraire, on ajoute un acide fort (p. ex. un des quatre acides examinés), il se forme un sel de cet acide et de l'ammoniaque du carbonate, et l'acide carbonique est libéré. L'acide carbonique présente la même qualité que l'ammoniaque vis-à-vis l'électricité, quoiqu'à un dégré beaucoup plus marqué. Le sel nouveau conduit, c'est vrai, un peu mieux que le sel détruit, mais cela est loin de compenser la perte de conductibilité, causée par la réunion de l'acide fort à l'ammoniaque. On voit que les conséquences sont les mêmes pour les acides que pour les bases, savoir l'exposant de dilution surpasse 2 à des dilutions assez grandes. De même on voit aisément que les bases doivent être plus fortement attaquées, puisque tous les sels ammoniacaux influent sur les bases, tandis que les acides ne sont altérés que par le carbonate d'ammonium seul. Le phénomène examiné ne peut se montrer qu'à une atténuation assez grande par ce que la quantité du sel, amenée par la dilution, dans ces circonstances est si petite auprès de la quantité de l'hydrate que l'effet en est masqué par les autres phénomènes.

§ 18. **Propriétés des sels.**

Tous les sels, à l'exception de quelques-uns, qui seront traités ci-dessous (voir § 19), ont un exposant de dilution inférieur à 2, ou du moins très peu excédant ce chiffre (à des dilutions extrêmes, ce qui peut provenir des erreurs d'observation). Si le sel est neutre, sa conductibilité ne peut pas être altérée par une décomposition double, qui pourrait se passer entre le sel dissous et les sels de l'eau distillée employée à la dilution. Car un sel, dont les iones sont A et B, présente une conductibilité moléculaire égale à $a + b$, où a et b sont des constantes caractéristiques des iones A et B. Ainsi, s'il se ferait une décomposition double d'après le schème: $AB + CD = AD + CB$, la conductibilité moléculaire des sels, représentés par le membre gauche, serait $(a + b) + (c + d)$ (d'après la proposition 2) et égale à la conductibilité $(a + d) + (c + b)$ des sels, qui viennent de se former, representés par le membre droit. Le nombre d'équivalents restant le même après et avant

la décomposition, la conductibilité ne peut pas s'altérer par ce procédé[1]). Ainsi il faut admettre, que les sels sont attaqués par le dissolvant (l'eau) lui-même (indépendamment des sels dissous dans l'eau) et que l'influence de l'eau est caractérisée par l'infériorité de l'exposant de dilution au nombre 2. Ci-dessous nous montrerons, quelle est cette influence (voir § 21). Nous résumons la substance des deux paragraphes derniers dans la proposition suivante.

6. *Les solutions atténuées présentent un exposant de dilution supérieur au nombre 2, si elles contiennent des hydrates dissous, et un exposant de dilution inférieur au même nombre, si elles contiennent des sels dissous.*

§ 19. Cas exceptionnels entre les sels.

Quelques-uns des sels présentent à de grandes atténuations un exposant de dilution très supérieur au nombre 2, c'est-à-dire ils se comportent comme les hydrates. Ces sels sont les sels acides $KHSO_4$ et NaH_2PO_4 et à un degré beaucoup moindre les sels $KHCO_3$ et NaH_4AzHPO_4, de plus les sels dits neutres Na_2CO_3, K_2CO_3, Na_3PO_4, $KCAz$ et $KSCAz$. Il n'est par difficile d'expliquer ces phénomènes.

Selon M. BERTHELOT[2]) le sel $\mathbf{KHSO_4}$ se divise presque totalement à de grandes atténuations en K_2SO_4 et H_2SO_4. Par cette raison, il faut que l'exposant de dilution de $KHSO_4$ ait le caractère mixte de ceux qui appartiennent aux exposants des acides et des sels. Aux grandes atténuations, l'exposant de ceux-ci s'approche au nombre 2, l'exposant de ceux-là est fort supérieur à ce nombre. Voilà pourquoi l'exposant de dilution du sel $KHSO_4$ aussi surpasse de beaucoup le nombre 2 à des dilutions assez grandes.

Le sel $\mathbf{NaH_2PO_4}$ se comporte évidemment de la même manière. Son exposant de dilution manifeste une analogie complète à celui de $KHSO_4$. Il se forme en partie Na_2HPO_4 et H_3PO_4, qui, auprès d'une partie non-décomposée de NaH_2PO_4, composent la solution étendue.

---

[1]) Les recherches de M. KOHLRAUSCH prouvent pourtant que cet énoncé n'est pas parfaitement exact. Toutefois la probabilité en est considérablement augmentée, s'il n'est appliqué qu'aux solutions extrêmement diluées (voir § 13 ci-dessus).

[2]) BERTHELOT: Essai de mécanique chimique. Tome II p. 318 et suiv., (1879).

$KHCO_3$ ne montre pas, il s'en faut beaucoup, des qualités hydratiques aussi marquées. Il se rapproche à l'égard de l'exposant de dilution très étroitement aux sels neutres. Cependant aux dilutions extrêmement grandes il s'écarte un peu de ceux-ci. Pour expliquer cette circonstance, nous citons le passage suivant de M. BERTHELOT[1]). »D'après ces résultats on voit que les carbonates neutres de potasse et de soude, et surtout les bicarbonates des mêmes bases, se comportent comme des sels assez stables à l'égard de l'eau. Cependant certains indices montrent que les dissolutions de ces divers sels, spécialement celle des carbonates neutres, renferment une dose sensible d'alcali libre . . .»

Selon cela, on doit s'attendre que les **carbonates neutres** aient des propriétés hydratiques encore plus marquées, puisque ils contiennent une dose plus grande d'alcali libre que les bicarbonates. Cette déduction est aussi en pleine concordance avec les chiffres du tab. B pour lesdits carbonates[2]).

Le **Na_3PO_4** manifeste les mêmes propriétés que les carbonates neutres. Aussi on sait depuis longtemps que ce sel dans une solution aqueuse se divise en soude caustique libre et en phosphates non-saturés[3]).

NaH_4AzHPO_4. Ce sel se comporte à peu près comme *$KHCO_3$*, même il est encore plus voisin des sels neutres. Donc il est assez stable à l'égard de l'eau, idée qui est très conforme à l'opinion généralement acceptée par les chimistes. Pourtant il semble se diviser un peu à une atténuation très grande.

KCAz et **KSCAz.** *HCAz* est un des acides les plus faibles et ses sels se divisent aussi déjà à une dilution médiocre. C'est pourquoi une solution atténuée de *KCAz* est à regarder comme un mélange de *KOH* et de *HCAz*, plus une petite quantité de *KCAz* non-décomposé. *HCAz* est un conducteur extrêmement mauvais[4]) et ne peut pas influer sur les sels du

---

[1]) BERTHELOT: l. c. p. 231.

[2]) On peut de la valeur de l'exposant de dilution tirer des conséquences entièrement certaines pour la question précédente, lorsque, au contraire, les phénomènes thermiques ne donnent pas de résultat indubitable. Car, à la suite du passage cité, M. BERTHELOT dit: ». . . . mais cette dose et assez faible pour que les carbonates dissous puissent être mêlés, soit avec les solutions d'autres sels alcalins neutres et stables, soit entre eux, sans donner lieu à un phénomène thermique notable».

[3]) Voir: HITTORF, Annales de POGGENDORFF. T. 106, p. 408 (1858).

[4]) KOHLRAUSCH: Ann. de WIEDEMANN. T. 6 p. 191 (1879). HITTORF: Ann. de WIED. T. 4 (1878).

dissolvant à un degré notable. Il s'ensuit que la dissolution se comporte comme si le *HCAz* ne s'y trouvât pas. Par cette raison *KCAz* montre des propriétés hydratiques très marquées, ce que l'on voit clairement d'après le tab. B. *KSCAz* se comporte sous de certains rapports d'une manière analogue à *KCAz*, toutefois sa décomposition ne semble pas avoir procédé de beaucoup au même degré que celle de *KCAz* ce qui n'a rien d'étonnant lorsqu'on sait que l'acide *HSCAz* est beaucoup plus fort que l'acide *HCAz*.

Comme nous le voyons d'après cette discussion détaillée, les cas exceptionnels ne font que confirmer l'énoncé 6 ci-dessus. Cet énoncé nous donne aussi un moyen de suivre la décomposition des sels des acides faibles, moyen qui en partie complète les méthodes assignées par la thermochimie[1]).

§ 20. Nature de la résistance des électrolytes.

Selon le passage cité d'après M. KOHLRAUSCH dans le paragraphe 15, l'opinion est très répandue que la résistance, opposée au passage de l'électricité à travers les électrolytes, consiste dans un frottement entre les iones, qui portent l'électricité, et le dissolvant entourant. Toutefois, il faut admettre la justesse de l'opinion de M. WIEDEMANN, que ce frottement n'est pas complètement analogue au frottement intérieur[2]). Nous nous sommes fait l'idée suivante sur la résistance au marche des iones. Quand l'ione passe à côté des molécules du dissolvant, il leur communique évidemment un mouvement, non seulement en sens longitudinal (le sens du passage de l'ione), mais aussi un mouvement

---

[1]) Pour obtenir des résultats, lorsque du carbonate d'ammoniaque est dissous dans l'eau, il faut que l'un des produits de la décomposition soit mauvais conducteur pour l'électricité, et que l'autre puisse chasser l'un des constituants (l'acide carbonique ou l'ammoniaque) du sel dissous dans l'eau. Pour les sels qui se divisent en autres sels et en hydrates, il faut que des conditions analogues se remplissent, comme l'on trouve en envisageant le paragraphe 17 ci-dessus.

[2]) WIEDEMANN: Galvanismus. T. I p. 633 2 éd. (1874). M. WIEDEMANN dit: »La tentative naturelle de comparer la résistance galvanique à une constante analogue des solutions, savoir à leur frottement intérieur, c'est-à-dire la force nécessaire pour le transport des particules de la solution à côté d'autres particules égales, ne peut donner que des résultats imparfaits, puisque le frottement intérieur des liquides, qu'il faut vaincre dans ce cas-ci, n'est pas la même force qui s'oppose au mouvement des parties constituantes de l'électrolyte.»

rotatoire. Les molécules les plus proches de l'ione font aussi mouvoir les molécules plus éloignées et ainsi de suite. La différence entre ce »frottement galvanique» et le frottement intérieur consiste principalement dans la proportion inégale des quantités de mouvement, qui sont communiquées aux molécules du dissolvant en forme de mouvement longitudinal et de mouvement rotatoire. Car si une colonne continue de fluide, B (fig. 5), se promène dans le sens qu'indique la flèche, une série de molécules *a*, *b*, *c* et *d* (situées toutes du même côté de B) commencera de roter dans le même sens (ici, sens direct), d'où provient une sorte de frottement entre la partie droite de *a* et la partie gauche de *b* etc., vu qu'elles se meuvent en sens contraire. De là il s'ensuit qu'elles opposent l'une à l'autre un obstacle au mouvement rotatoire, et que le mouvement devient principalement longitudinal. Si, au contraire, on envisage un ione A, qui, en général, est plus petit ou du moins non pas plus grand que les molécules physiques *a*, *b* et *c*, A ne fera mouvoir que la molécule la plus prochaine *b*, qui à son tour, communique du mouvement aux molécules *a* et *c*, indépendantes de tout autre mouvement, dans le sens indiqué par les flèches. Dans ce cas-ci le mouvement rotatoire de la molécule *b* peut se développer à un degré beaucoup plus haut, que dans le cas mentionné ci-dessus. Mais si un grand nombre d'iones se suivent les uns les autres, on voit aisément que cette circonstance causera les mêmes conséquences, que lorsqu'un grand volume du fluide B serait en mouvement, c'est-à-dire la résistance s'approcherait au frottement intérieur. Un tel cas se présente pour les solutions concentrées. Une autre cause semble aussi concourir à un tel résultat. Selon M. HITTORF [1]) (voir § 21 ci-dessous) les iones des solutions concentrées sont très compliqués (et en conséquence très volumineux), tandis que les iones des solutions diluées sont comparativement simples (et petites).

Le travail, exécuté par le courant, pour communiquer du mouvement rotatoire aux molécules doit, en général, être d'autant plus grand, que le moment d'inertie des molécules du dissolvant est plus grand. Mais le moment d'inertie croît avec le poids et les dimensions de la molécule. Comme, maintenant, ces deux quantités, en général, varient de la même manière, c'est-à-dire ils vont tous les deux en même temps, soit en croissant, soit en décroissant,

[1]) HITTORF: Ann. de POGGENDORFF. T. 106 p. 547 etc. (1859).

on peut pour plus de simplicité remplacer la notion »moment d'inertie» par la notion »poids moléculaire», plus accessible au raisonnement.

La résistance au mouvement de l'ione A (fig. 5) doit être moindre que la résistance opposée au mouvement de la masse B du dissolvant, par la raison que le mouvement des molécules voisines (*a*, *b* et *c*) est plus libre dans ce cas-là que dans celui-ci.

Toutefois, la grandeur du frottement intérieur doit influer sur le »frottement galvanique», puisque le mouvement de la molécule *b* est gêné par le frottement intérieur et en conséquence le mouvement de l'ione A aussi.

En résumé il nous semble permis d'énoncer les propositions suivantes:

7. *La résistance d'une solution électrolytique est d'autant plus grande, que le frottement intérieur est plus grand.*

8. *La résistance d'une solution électrolytique est d'autant plus grande, que les iones sont plus compliqués.*

9. *La résistance d'une solution électrolytique est d'autant plus grande, que le poids moléculaire du dissolvant est plus grand.*

La justesse de la proposition 7 ne peut guère être soumise à aucun doute, en vertu d'une foule de recherches publiées à ce sujet[1]). La proposition 8 est aussi en concordance essentielle avec les expériences. La grande conductibilité des acides peut être attribuée à la circonstance qu'ils donnent de l'hydrogène comme kathione. De même que l'hydrogène, d'après les recherches de GRAHAM, présente une facilité beaucoup plus grande de pénétrer les diaphragmes que tous les autres gaz, il pourrait aussi pénétrer le dissolvant plus aisément que les autres iones, en vertu du petit volume moléculaire (ou plutôt volume atomique) qui lui est particulier, selon toute probabilité. En conséquence de ce que nous démontrerons dans le paragraphe suivant, la complexité des iones croît avec la concentration, et en partie par cette raison la conductibilité ne croît pas proportionnellement à la concentration de la solution. En outre, les iones des autres sels présentent

---

[1]) Les ouvrages les plus récents dans ce sens sont ceux de MM. GROTRIAN, Ann. de WIED. T. 8 p. 530 (1879), C. STEPHAN, Ann. de WIED. T. 17 p. 673 (1882) et LENZ, Mém. de l'Ac. Imp. de Sc. de St. Pétersbourg, 7 Série T. 30 N:o 9 (1882).

une plus grande complexité que ceux des sels alcalins[1]). Pour cette raison ces sels-ci conduisent l'électricité mieux que ceux-là. Bien des faits, indiquant la justesse de la proposition 8, peuvent être tirés de l'ouvrage de M. KOHLRAUSCH (l. c. p. 168 et suiv., 183 et 179). Quant à la proposition 9, on peut aussi expliquer par elle, pourquoi la conductibilité des solutions ne croît pas proportionnellement à la concentration de l'électrolyte, car tous les électrolytes ont un poids moléculaire plus grand que celui de l'eau, en vertu de quoi, une addition de l'électrolyte implique l'augmentation du poids moléculaire moyen de la solution. Ces raisonnements et les données de MM. STEPHAN et LENZ sur la conductibilité des solutions alcooliques concordent bien. Le poids moléculaire de l'alcool surpassant de beaucoup celui de l'eau, les solutions alcooliques conduisent l'électricité moins bien que les solutions aqueuses. Aussi les données de M. HITTORF[2]) sur la conductibilité des solutions en alcool éthylique et en alcool amylique, comparée à celle des solutions en eau, verifient cette conclusion. Les expériences de M. LENZ (l. c. pp. 20 et 60) sur la conductibilité d'une solution d'acide picrique en éther sulfurique et sur celle d'une solution d'iodure de cadmium en alcool, mêlée à de l'huile de naphte, confirment la proposition 9. Enfin quelques expériences faites par nous sur la résistance des solutions alcooliques portent sur la même règle. Nous n'avons trouvé de fait, en désaccord évident avec les propositions 8 et 9. Toutefois, la proposition 7 ne peut pas à elle seule expliquer, pourquoi la conductibilité des solutions alcooliques de tître constant se rabaisse à l'addition de l'alcool, si le pour-cent de l'alcool a surpassé 55,5[3]), quoique le frottement intérieur va en décroissant[4]); donc, il faut admettre l'une des propositions 8 et 9.

Les propositions 8 et 9 coïncident en général dans leurs applications. Une vérification de l'une ou de l'autre seule est donc difficile à procurer. Dans la plupart des cas examinés la proposition 7 agit dans le même sens que les deux autres.

---

[1]) Selon M. HITTORF l. c. p. 357 et en divers autres endroits.
[2]) HITTORF, Ann. de POGGENDORFF. T. 106 p. 554 (1859).
[3]) LENZ l. c. à plusieurs passages.
[4]) C. STEPHAN: Ann. de WIEDEMANN. T. 17 p. 699 (1882).

§ 21. Propriétés des solutions des sels normaux.

Pour fixer les idées avant de discuter la valeur de l'exposant de dilution, nous rappellerons l'opinion sur la constitution des solutions salines, opinion généralement acceptée. Nous trouvons chez M. DE FEHLING[1]) le passage suivant: »En général, il n'y a pas de preuve que dans une solution les molécules les plus petites que l'on puisse s'imaginer se trouvent isolées les unes des autres. Au contraire, il y a des raisons fortes d'admettre qu'il existe même dans la solution des complexes de molécules ou des composés moléculaires intimement liés entre eux. Ainsi, la plus petite partie douée de mouvement libre est représentée par un multiple de la partie chimique la plus petite que l'on puisse s'imaginer, et que l'on représente par la formule chimique. En faveur de cette opinion parle le dimorphisme des cristaux qui se forment à des températures inégales dans une solution du même sel. Ainsi p. ex. il se sépare des cristaux orthorhombiques $MgSO_4 + 7H_2O$ d'une solution de sulfate magnésique qui se refroidit, tandis que des cristaux clinorhombiques de la même composition se déposent de la solution sursaturée[2]). De même les observations, publiées sur la vitesse de la diffusion et de la transspiration des solutions salines, semblent être en faveur de la supposition de complexes moléculaires assez grandes».

Par ses recherches M. HITTORF[3]) a été conduit au résultat indubitable, que l'iodure de cadmium, dans les solutions assez concentrées, est composé selon la formule $nCdJ_2$, où le nombre n diminue par la dilution. Il n'hésite pas non plus à attribuer une telle propriété aux sels de la série magnésienne. Les sels de sodium et de baryum s'approchent un peu aux sels mentionnés, toutefois M. HITTORF ne veut pas leur assigner une telle complexité. Cependant le tab. B n'indique qu'une différence relative entre les autres sels et ceux de la série magnésienne. Voilà pourquoi nous devons

---

[1]) DE FEHLING, Neues Handwörterbuch der Chemie, Art. »Lösung, Löslichkeit». T. IV livraison 3 p. 156 (1882).

[2]) De la même manière se comporte aussi le $MnCl_2 + 4H_2O$ (d'après le passage cité).

[3]) HITTORF: Annales de POGGENDORFF. T. 106 p. 547 et 551 (1859); Voir aussi LENZ l. c. p. 33 et suivv.

admettre une telle complexité chez toutes les solutions de sels, quoique elle soit plus marquée chez quelques sels que chez d'autres.

Les conséquences de la complexité ne sont pas difficiles à imaginer. D'un côté, les iones deviennent plus compliqués, ainsi p. ex. la solution de CdJ_2 donne les iones $\frac{1}{2}Cd$ et $\frac{1}{2}(J_2 + CdJ_2)$ selon M. HITTORF, tandis que les iones d'une solution non-compliquée devraient être $\frac{1}{2}Cd$ et J; de l'autre côté, les iones, ainsi que les molécules soumises à l'électrolyse, sont deux fois plus nombreux dans ce cas-ci que dans celui-là [1]). Ces deux circonstances causent une diminution de la conductibilité (moléculaire) d'après les propositions 8 et 1. Si maintenant on y ajoute du dissolvant, les complexes se diviseront, probablement de telle manière que la complexité diminue à une limite inférieure, qui s'atteint asymptotiquement. De là il résulte que *la conductibilité moléculaire augmente et que l'exposant de dilution est inférieur à 2*, et cela à un degré d'autant plus grand que les complexes se divisent plus promptement. De ce point de vue, les sels examinés se rangent en la série suivante, qui en première ligne nomme les sels doués de l'exposant de dilution le plus petit [2]).

1) Les acétates de la série magnésienne.
2) Les sulfates de la série magnésienne.
3) Les borates, silicates et sulfates des métaux alcalins.
4) Les sels des acides monobasiques forts ($HAzO_3$ et HCl) de la série magnésienne.
5) Les sels des acides monobasiques forts des métaux alcalino-terreux.
6) Les acétates des métaux alcalins.
7) Les sels des acides monobasiques forts des métaux alcalins.

Si maintement nous anticipons la proposition 13 [3]), nous trouvons (ce qui du reste a une grande probabilité) que les sels, le plus attaqués par le dissolvant, sont précisément ceux qui renferment le plus grand nombre de complexes moléculaires.

---

[1]) Plus généralement on pourrait admettre que les iones d'une solution de $(nCdJ_2)$ soient $\frac{1}{2}(Cd + pCdJ_2)$ et $\frac{1}{2}(J_2 + [n - p - 1]\ CdJ_2)$, où pourtant p probablement est égal à zéro.

[2]) Le coëfficient de température se comporte d'une manière analogue à celle de l'exposant de dilution (voir § 14) ce qui évidemment dépend de ce que l'échauffement détruit les complexes moléculaires de même que la dilution.

[3]) Dont la démonstration ne dépend pas de l'examen le plus prochain.

En mettant ce-ci et la série donnée ci-dessus en parallèle, nous nous sommes permis d'en tirer la conclusion suivante.

10. *La complexité d'une solution saline est d'autant plus grande, que les constituants du sel (l'acide et la base) entrent plus aisément dans des composés doubles* [1]).

Les recherches de M. HITTORF sont d'un accord parfait avec cette proposition, qui, du reste, paraît très naturelle, et qui donne à entendre la manière par laquelle des complexes moléculaires sont formés. Comme du reste, la supposition d'une complexité des molecules seule peut, d'une manière satisfaisante [2]), expliquer la valeur de l'exposant de dilution inférieure à 2, ce qui se produit pour les solutions de tous les électrolytes à une concentration assez grande pour que les impuretés de l'eau dissolvante n'y influent pas notablement, la proposition suivante est valable.

11. *Les solutions aqueuses de tous les électrolytes contiennent l'électrolyte dissous, au moins en partie, sous la forme de complexes moléculaires.*

De plus, l'exposant de dilution des sels normaux semble s'approcher asymptotiquement vers une limite, égale à 2, à de grandes dilutions, ce qui se peut interpréter de la manière suivante.

12. *Si l'on continue l'atténuation de la solution d'un sel normal, la complexité s'approche asymptotiquement d'une limite inférieure* [3]).

Quant à cette limite, nous voulons signaler que la conductibilité moléculaire de tous les sels normaux semble s'approcher sensiblement à une même valeur à l'atténuation la plus extrême. Il s'ensuit [4]) que tous les iones (les iones négatifs entre eux et les positifs entre eux) soient analogues, à une dilution extrême, et qu'ils éprouvent tous la même résistance à leur passage à travers le dissolvant. De cet énoncé on peut tirer la conclusion vraisemblable suivante.

---

[1]) Sels doubles (sels acides et sels basiques). L'acide acétique, quoique l'on dise qu'il soit monobasique, a pourtant une tendance très prononcée à la formation de tels composés.

[2]) Les propositions 7 et 9 ne sont pas applicables aux cas des solutions atténuées, car (comme cela a été indiqué dans la déduction de la proposition 1) le frottement intérieur et le poids moléculaire du dissolvant doivent être regardés comme constants quand une certaine atténuation a été surpassée.

[3]) Probablement cette proposition est valable pour tous les électrolytes.

[4]) D'après les hypothèses de M. KOHLRAUSCH sur la marche indépendante des iones. (Annales de WIEDEMANN T. 6 pp. 167 et suiv).

13. *La limite, à laquelle tend à s'approcher la complexité d'un sel normal dissous à une atténuation extrême, est d'un même degré pour tous les sels normaux.*

Probablement cette limite ne sera pas atteinte, avant que les sels ne se soient divisés en molécules simples, représentées par la formule chimique moléculaire.

RÉSUMÉ.

Au chapitre I de l'ouvrage présent, nous avons décrit une nouvelle méthode pour mesurer la résistance des conducteurs électrolytiques. Pour cette méthode nous nous sommes servi de courants alternatifs d'une très courte durée, produits au moyen du dépolarisateur, construit par M. EDLUND en ce but. Nous avons essayé de montrer l'usage de la méthode et de mettre sous les yeux les supériorités pratiques qu'elle possède.

Au chapitre II nous avons traité le procédé aux observations, effectuées par ladite méthode, et le mode de calculer les résultats. De même nous y avons exposé les chiffres, trouvés pour des solutions très étendues de 45 corps différents. Enfin nous avons discuté préliminairement les chiffres obtenus, à l'égard de l'exposant de dilution, de la conductibilité moléculaire et du coëfficient de température.

Au chapitre III nous avons, guidé par les données de MM. KOHLRAUSCH et HITTORF, exposé la proposition de la proportionnalité entre la conductibilité et le nombre des molécules électrolytiques d'une solution atténuée, de même que deux autres propositions, selon lesquelles les chiffres du chapitre II ont été calculés. De plus nous avons montré que, si ces propositions ne sont pas applicables, il faut admettre qu'à la dilution des solutions électrolytiques des réactions chimiques s'établissent. Procédant de ces diverses propositions, nous avons montré que tous les sels proprement dits dans la solution sont constitués de complexes moléculaires, qui se détruisent en partie à la dilution, de même que nous avons indiqué la manière dont ces complexes sont formés. A l'aide de cette conception, les propriétés des sels à toutes les dilutions ont été expliquées, ainsi que les propriétés de tous les électrolytes à une concentration assez grande. Au contraire, les hydrates et les sels qui en partie se transforment en

hydrates, manifestent d'autres propriétés à une grande dilution. Nous avons fait entendre, que cette singularité puisse être expliquée par l'action des impuretés, qui accompagnent l'eau dissolvante. Par des considérations sur la nature de la résistance galvanique, nous avons été amené aux conclusions 7, 8 et 9, dont les deux derniers complètent la première, qui indique la relation entre la résistance galvanique et le frottement intérieur, connue depuis longtemps. Les deux propositions 8 et 9 sont aussi en concordance avec les données publiées.

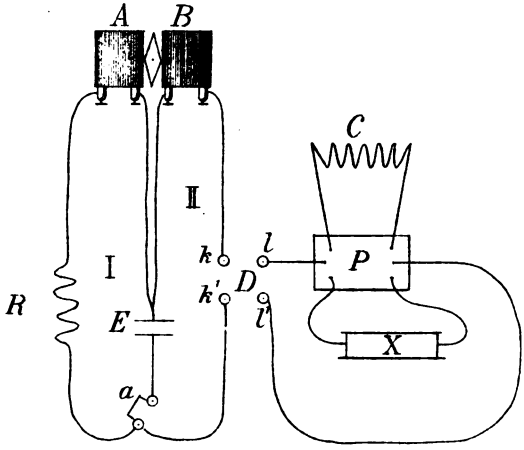


Fig. 2.

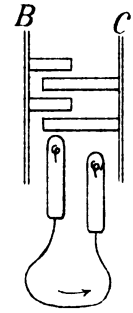


Fig. 3.

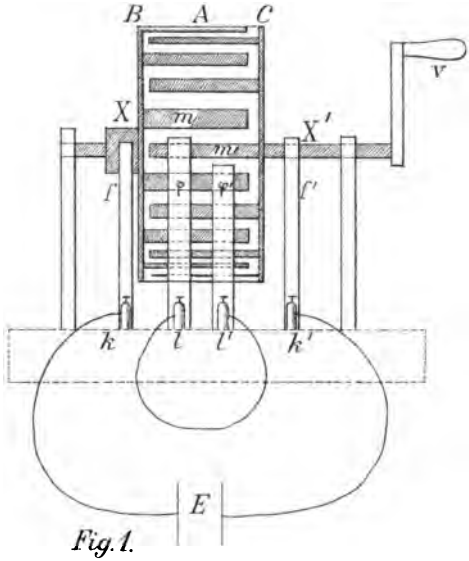


Fig. 1.

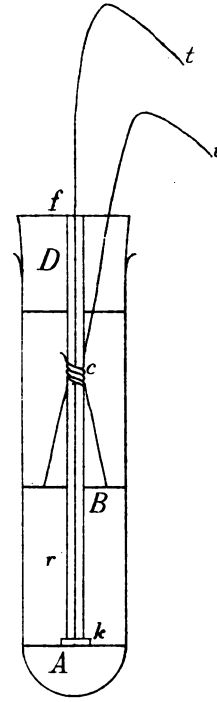


Fig. 4.

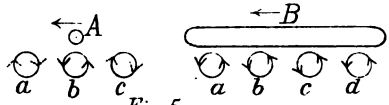


Fig. 5.

Central Tryckeriet, Stockholm.

BIHANG TILL K. SVENSKA VET.-AKAD. HANDLINGAR. Band. 8. N:o 14.

RECHERCHES

SUR

LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES

PAR

SVANTE ARRHENIUS.

MÉMOIRE PRÉSENTÉ A L'ACAD. R. DES SCIENCES DE SUÈDE LE 6 JUIN 1883.

SECONDE PARTIE

THÉORIE CHIMIQUE DES ÉLECTROLYTES.

STOCKHOLM, 1884.
KONGL. BOKTRYCKERIET.
P. A. NORSTEDT & SÖNER.

Dès le commencement, nous avions l'intention de faire publier la théorie chimique des électrolytes présente en forme d'appendice à la partie première. Mais ensuite, nous nous sommes décidé[1]) à remanier et considérablement élargir l'ouvrage présent, après quoi il nous a semblé nécessaire de le détacher de la partie précédente.

§ 1. Ammoniaque considérée comme électrolyte.

M. KOLHRAUSCH[2]) a montré que l'ammoniaque, à l'égard de la conductibilité, se comporte tout autrement que les autres bases examinées (bases fortes). Son exposant de dilution ne surpasse que très peu la valeur 1; ainsi, il est très inférieur à l'exposant de dilution de tout autre corps examiné. M. KOHLRAUSCH prétend que la cause de ce phénomène est à chercher dans la circonstance que l'ammoniaque, dissoute dans de l'eau, n'a pas la formule AzH_4OH, mais la formule AzH_3. Les corps d'une formule analogue à AzH_3 ne sont pas électrolytes (= conducteurs, selon M. HITTORF), quand au contraire le AzH_4OH devrait avoir une conductibilité moléculaire à peu près égale à celle de la potasse caustique KOH, vu que tous les autres composés de l'ammonium ont la même conductibilité que leurs analogues de potassium. En effet, la solution ammoniacale présente une conductibilité extrêmement inférieure à celle de la potasse caustique. Cependant, il est évident, d'après la proposition 4 de la partie précédente, qu'une altération chimique se fait à la dilution, par où la conductibilité moléculaire augmente. Une complexité moléculaire, tellement grande que la disparition en puisse expliquer le phénomène, est extrêmement in-

---

[1]) En grande partie à l'exhortation de M. S. O. PETTERSSON, professeur à l'université de Stockholm, des conseils éclairés et encourageants duquel nous rendons des grâces sincères et respectueuses.

[2]) KOHLRAUCSH: Annales de Wiedemann. T. 6 pp. 189 et suiv. (1879).

vraisemblable. Par bonheur, une autre explication se présente aisément. Selon M. BERTHELOT[1]) l'hydrate $AzH_3 + H_2O$ se sépare en forme cristalline, si une solution ammoniacale saturée est exposée à l'influence d'un mélange réfrigérant. Ce fait indique que AzH_4OH se trouve en partie développé dans une solution ammoniacale. »Mais ces[2]) composés sont peu stables et susceptibles de subsister seulement en présence des produits de leur décomposition; c'est-à-dire que les gaz dissous» (ici H_3Az), »le liquide dissolvant et leur combinaison forment un système en équilibre . . .» Voilà la cause simple du phénomène mentionné. Maintenant, comme on le sait bien, il arrive aux phénomènes d'équilibre entre deux corps et un troisième, composé de ces deux corps, que ce composé est augmenté, si l'on y ajoute l'un ou l'autre des deux autres corps. Ainsi, la quantité de AzH_4OH augmentera si on dilue une solution ammoniacale (l'eau étant l'un des constituants de AzH_4OH), c'est-à-dire l'exposant de dilution sera assez petit. Nous sommes donc autorisé d'énoncer la proposition suivante:

14. *La conductibilité d'une solution ammoniacale est causée par une faible quantité de AzH_4OH, qui y est renfermée et qui augmente par la dilution de la solution.*

On peut prévoir qu'une proposition analogue soit valable pour les solutions aqueuses d'autres bases faibles, quoiqu'elles n'aient pas été examinées jusqu'à présent.

§ 2. Cas des acides; activité.

Exactement les mêmes propriétés, que celles d'une solution ammoniacale, sont présentées (selon M. KOHLRAUSCH l. c.) par une solution d'acide acétique. Quelques expériences, quoique peu précises, faites par nous, laissent entrevoir un tel rapport chez la solution d'acide borique aussi. Un petit exposant de dilution appartient aussi aux solutions d'acide tartrique et d'acide oxalique (quoique cette insignifiance ne soit pas aussi marquée que celle de l'acide acétique) d'après les recherches de M. KOHLRAUSCH[3]). De plus il a été démontré

[1]) BERTHELOT: Essai de mécanique chimique. T. II p. 147 (1879).
[2]) Composés analogues à AzH_4OH sont les corps dont il est parlé dans ce passage.
[3]) KOHLRAUSCH: Ann. de POGGENDORFF. T. 459 pp. 233 et suivv. (1876).

que l'acide chlorhydrique fluide et pur (anhydre) est non-conducteur (c'est-à-dire non-électrolyte[1]). Si l'on y ajoute de l'eau, il est converti en électrolyte, naturellement d'une manière successive. Personne ne saurait nier l'analogie complète de ce phénomène à celui qui se passe à la dilution de l'ammoniaque et de l'acide acétique, bien qu'il se passe beaucoup plus promptement. Les acides sulfurique, azotique et phosphorique, c'est-à-dire tous les autres acides examinés, semblent se comporter de la même manière à l'égard de la conductibilité. (Voir KOHLRAUSCH l. c.). Toutes ces données peuvent être résumées de la manière suivante.

15. *La solution aqueuse d'un hydrate quelconque se compose, hors l'eau, de deux parties, l'une active (électrolytique), l'autre inactive (non-électrolytique). Ces trois parties constituantes, l'eau, l'hydrate actif, et l'hydrate inactif, forment un équilibre chimique, tel qu'à une dilution la partie active augmente et la partie inactive diminue*[2]).

A quel égard ces deux parties diffèrent, reste à élucider. Probablement (comme pour l'ammoniaque), la partie active est un composé de la partie inactive et du dissolvant. Ou bien l'inactivité peut être causée par une complexité moléculaire (voir § 21 du mémoire précédent). Ou bien la différence entre les parties active et inactive peut consister en des propriétés purement physiques, comme nous allons montrer dans le § 5 ci-dessous. L'énoncé 15 s'applique aussi aux bases, selon le paragraphe précédent. De même, on est autorisé à parler d'une inactivité des sels dissous, dans quel cas, les notions d'inactivité et de complexité se confondent complètement. Pour fixer les idées, nous avons introduit la notion de coëfficient d'activité déterminé par la définition suivante:

Le coëfficient d'activité d'un électrolyte est le nombre exprimant le rapport du nombre d'iones qu'il y a réellement dans l'électrolyte, au nombre d'iones qui y seraient renfermés, si l'élec-

---

[1]) De même le *HCl* anhydre n'attaque que très lentement les oxides et les carbonates des métaux alcalins et alcalinoterreux. L'expérience en a été faite par M. GORE et puis constatée par M. HITTORF (Ann. de WIEDEMANN. T. 4 p. 409. 1878), bien qu'il inclinât *a priori* pour une opinion contraire. Les acides *HBr* et *HJ* se comportent de la même manière que *HCl*.

[2]) L'activité électrolytique se confond avec l'activité chimique. (Voir le § 5 ci-dessous).

trolyte était totalement transformé en molécules électrolytiques simples[1]).

§ 3. Hypothèse de WILLIAMSON et de CLAUSIUS et conséquences à en tirer.

Peu d'hypothèses ont été si généralement acceptées par le monde scientifique que la nommée[2]). Cette hypothèse admet, comme on le sait bien, qu'une molécule électrolytique dans une solution soit divisée en ses deux iones librement mobiles, bien

---

[1]) Ces molécules sont nécessairement constituées d'une manière anague à celle des sels (Voir § 4 ci-dessous).

[2]) Cette hypothèse se retrouve aux endroits suivants: WIEDEMANN: Galvanismus 2e éd. T. I p. 625 (1874). WILLIAMSON: Annalen der Chemie und Pharmacie T. 77 p. 37 (1851) et CLAUSIUS: Ann. de POGGENDORFF T. 101 p. 347 (1857). Pour rendre au lecteur une idée de la probabilité de cette hypothèse, sur laquelle toute la théorie suivante est fondée, nous citons ce qui suit: Elle est la conséquence immédiate des principes posés par la théorie mécanique de la chaleur sur le mouvement moléculaire des fluides. Aussi, l'hypothèse a été énoncée par le représentant le plus éminent de cette théorie. Et la justesse de cette théorie est indubitable. De plus, cette hypothèse est la seule qui puisse expliquer qu'une solution saline est électrolysée par un courant d'une intensité aussi petite qu'on le voudra; fait attesté de la manière la plus convaincante. L'hypothèse discutée a été trouvée, indépendamment l'un de l'autre, par deux savants des plus illustres, dont l'un chimiste, l'autre physicien, procédant par des voies complètement différentes. Enfin elle a été confirmée, au temps dernier, de la manière la plus éclatante par des recherches sur la relation entre la diffusion et la conductibilité électrique d'une solution électrolytique. (Voir LONG: Ann. de WIEDEMANN T. 9 p. 613 (1880) et LENZ Mém. de l'Ac. Imp. de S:t Pétersbourg 7e Série T. 30 n:o 9 (1882)). Elle a été soumise aux deux objections principales suivantes. M. HITTORF (Ann. de POGGENDORFF T. 103 p. 53; la réponse de M. CLAUSIUS se trouve dans le même tome p. 525) prétend l'hypothèse exiger qu'une certaine quantité d'électricité libre soit répandue sur la surface du conducteur électrolytique, si un courant le traverse, ce que M. HITTORF juge inadmissible. Toutefois, c'est un fait indubitable que de l'électricité statique peut être distribuée sur la surface d'un conducteur électrolytique, aussi bien que sur celle d'un conducteur métallique. Il s'ensuit qu'il ne faut pas attribuer de trop grande importance à cette objection.

Si l'on a une solution de *KCl* en eau, ladite hypothèse exige que quelques-uns des *K* (du *KCl*) soient libres et mobiles dans le dissolvant. Cela admis, pourquoi ce potassium libre ne décompose-t-il pas l'eau entourante, comme le ferait le potassium métallique? Cette objection, qui peut tout aussi bien être appliquée à toute autre théorie de l'électrolyse (Voir WÜLLNER Compendium der Physik T. II, p. 522, Leipsic 1879), frappe spécialement les chimistes. M. HITTORF a essayé de délivrer ladite théorie de cette objection. Toutefois, sa manière de démontrer n'est pas du tout admissible. Cependant l'objection tombe sans difficulté à une analyse plus profonde, si l'on accepte la théorie chimique proposée ci-dessous. (Voir le § 7 ci-dessous).

qu'aucun courant ne passe à travers la solution. Si maintenant, le kathione d'une molécule vient dans le voisinage de l'anione d'une autre molécule, ces deux iones pourront s'unir, après quoi l'anione de la première molécule et le kathione de la seconde (s'ils ne s'unissent pas) se promènent entre les autres molécules, jusqu'à ce qu'ils s'associent chacun à son ione contraire. Dans ce cas, de nouveaux iones seront libres et poursuivront le procédé.

Maintenant, nous allons déduire les conséquences de cette hypothèse. Tous les iones sont unis à une certaine quantité d'électricité, l'anione à de négative, le kathione à de positive. Cette quantité doit naturellement être égale en grandeur pour tous les iones par raison de symétrie [1]). Donc, si le kathione d'une molécule s'unit à l'anione d'une autre, le kathione de cette dernière à l'anione d'une troisième molécule et ainsi de suite, le procédé ne finira pas avant que le kathione de la dernière molécule ne se soit associé à l'anione de la première molécule (ou à un autre anione, rendu libre par cet anione-là). Naturellement tout cela se passe si vite que l'on peut admettre que le premier kathione s'unit au deuxième anione au même moment que le dernier kathione s'unit au premier anione. En même temps que ce procédé s'effectue, une certaine quantité d'électricité s'est évidemment mue en ligne fermée (savoir la quantité unie à un ione). Nous donnons le nom de *courant circulaire* au phénomène décrit. *Ainsi, des courants circulaires se passent toujours dans un électrolyte.*

Cependant, on pourrait soupçonner que ces courants circulaires doivent cesser d'exister, car il ne faut pas supposer que la résistance, opposée au courant, soit nulle, surtout si l'on admet que la résistance consiste en un obstacle frictionnel au mouvement des iones. Pourtant cela ne se fait pas, car si l'énergie du courant circulaire diminue par la résistance, elle est transformée en chaleur, c'est-à-dire la température de la solution s'accroît. Si donc, on admet comme d'ordinaire, que l'énergie totale tend à se composer en une certaine fraction d'un tel mouvement des iones (ce que prétend M. Clausius), il s'établira bientôt un état final d'équilibre mobile, caractérisé par ceci que la perte d'énergie des courants circulaires dans un certain temps

---

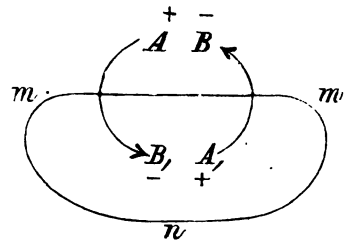
[1]) Cette proposition peut être démontrée d'une manière plus rigoureuse, et elle le sera aussi au paragraphe suivant.

est compensée par une égale quantité d'énergie, acquise par la transformation d'une partie de l'énergie totale.

Ainsi, l'existence de courants circulaires est une conséquence nécessaire et incontestable des idées de MM. CLAUSIUS et WILLIAMSON.

§ 4. Déduction de quelques lois électrochimiques.

C'est un fait bien connu qu'il faut regarder l'électricité comme un fluide incompressible, »de manière que la quantité totale, en dedans d'une surface imaginaire fermée, reste toujours la même»[2]). Car, si on place une surface fermée dans un fluide, qui en chaque partie contient une égale quantité d'électricité positive et négative, et qu'une certaine quantité d'électricité positive sorte de cette surface, cette quantité sera attirée par l'électricité, maintenant négative, renfermée dans la surface, et finira par revenir à sa première place. Il est évident que la quantité primitive d'électricité pourra aussi être remplacée par une autre quantité égale; le résultat final sera pourtant le même. Si donc, un courant circulaire se passe dans l'électrolyte (voir la figure)



entre deux molécules électrolytiques AB et A_1B_1 dont les iones sont A A_1 et B B_1 (les positifs A et A_1 comme à l'ordinaire écrits en tête), et si, pour plus de simplicité, on pose que les iones négatifs restent à leur place, on peut séparer AB de A_1B_1 par une surface mm_1n renfermant A_1B_1. Si ensuite, par l'action du courant circulaire, A passe de B à B_1 et A_1 passe de B_1 à B, la quantité d'électricité renfermée en dedans de la surface mm_1n doit rester la même après le procédé qu'avant. (Supposons les quantités d'électricité, portées par A et A_1 être a et a_1.) Mais la surface mm_1n a perdu la quantité a_1 et gagné

[1]) MAXWELL: A treatise on electricity and magnetism Vol. I §§ 61, 111 et 245 (1873).

la quantité a. Ainsi, il faut que $a_1 - a$ soit égal à zéro; c'est-à-dire a est égal à a_1.

16. *Dans une solution électrolytique, chaque ione est uni à la même quantité d'électricité.*

Maintenant, nous nous rappelons le fait bien connu que chaque composé chimique (et en conséquence chaque électrolyte) a la composition constante, fait qui a été expliqué ainsi que l'on admet la composition constante de chaque molécule simple[1]). Si A et B sont les iones de l'électrolyte AB, le poids a_1 de l'ione A_1 est en un certain rapport s au poids a_{11} d'un autre ione A_{11}. Si donc A_1 est dès le commencement lié à B_1 et A_{11} à B_{11}, il faut que b_1 (le poids de B_1) soit égal à $s \cdot b_{11}$ (b_{11} étant le poids de B_{11}) vu la composition constante. Si maintenant, A_1B_1 et $A_{11}B_{11}$ échangent leurs iones par l'effet d'un courant circulaire, les produits A_1B_{11} et $A_{11}B_1$ sont formés. Si donc, la composition reste constante, il faut que les égalités suivantes soient satisfaites.

$$a_1 : a_{11} = b_{11} : b_1 \quad \therefore \quad s = \frac{1}{s}$$

c'est-à-dire s ne peut être qu'égal à l'unité. *Ainsi, chaque ione positif d'un même composé est d'un même poids* (a), *et de même chaque ione négatif est d'un même poids* (b).

La démonstration ci-dessus n'est valable, que si l'on admet que toutes les molécules électrolytiques soient simples et de la formule AB, ce qui n'est pas conforme à la réalité. Mais, si l'on suppose que les iones des complexes moléculaires soient $A+(AB)_p$ et $B+(AB)_q$, cette supposition est complètement générale. Dans ce cas, la démonstration pourra pourtant se faire d'une manière analogue à la précédente, bien qu'avec un peu plus de longueur. Nous n'avons pas cru nécessaire de la reproduire. Le résultat en est que le poids de tous les A doit être constant (a), et que tous les B possèdent un poids constant (b).

---

[1]) En effet, on n'est pas autorisé de prétendre autre chose que ce que toute quantité analysable d'un composé chimique ait une composition constante. Pour plus de simplicité, les chimistes ont pourtant fait la supposition mentionnée, que nous avons aussi adoptée par la même raison. Néanmoins la démonstration peut s'effectuer d'une manière complètement analogue sans ladite supposition, qui ainsi n'occasionne pas de restriction à la validité des propositions suivantes.

Dans tous les cas, si l'on fait passer un courant électrique à travers un électrolyte, il faut que le nombre d'iones, séparés sur les électrodes, soit proportionnel à la quantité d'électricité passée (d'après l'énoncé 16). Mais chaque kathione $A+(AB)_p$ ne dépose sur la plaque de l'électrode que la partie A; $(AB)_p$ reste dans la solution comme électrolyte non-décomposé. (Le même raisonnement se fait sur l'anione $B+(AB)_q$). Toutes les parties A ont le même poids, ainsi que toutes les parties B. Il s'ensuit que tout ione (du même signe) dépose sur l'électrode le même poids.

17. *Ainsi, le poids de la matière séparée aux électrodes, est proportionnelle à la quantité d'électricité passée à travers les électrodes.*

Vice versa, en supposant qu'un poids donné d'un ione est toujours uni à une quantité d'électricité proportionnelle au poids, on peut démontrer que tout électrolyte a une composition constante.

Si maintenant, on mêle deux électrolytes AB et CD (dont les iones sont A, B, C et D), des courants circulaires feront échanger les iones de AB et de CD, et les composés AD et CB se formeront en partie[1]). Il faut donc, comme dans les cas précédents, que D et B, ainsi que A et C, soient unis à des quantités d'électricité égales. Supposons cette quantité d'électricité égale à $+e$ (pour A et C) et à $-e$ (pour B et D). Or, on dit maintenant que les quantités A et C, ainsi que B et D, sont chimiquement équivalentes, puisqu'ils peuvent se remplacer l'une l'autre. De même, on dit que AB et CD, qui peuvent échanger leurs iones, sont équivalents. Ainsi

18. *Les iones des quantités chimiquement équivalentes de tous les électrolytes sont unis à des quantités d'électricité égales.*

De même, les iones unis à des quantités d'électricité égales, mais de signe contraire ($+e$ et $-e$), s'unissent en une molécule électrolytique. Si donc, on a déterminé les poids a a_1 a_{11} etc. des quantités d'iones, unies à l'unité d'électricité positive, des divers électrolytes AB AB' AB'' etc., il faut que ces poids a a_1 a_{11} etc. soient égaux entre eux. Car s'ils

---

[1]) Nous avons supposé ici que les molécules ne soient pas compliquées. En admettant des complexes moléculaires, nous pourrions effectuer la démonstration de la même manière, ainsi que nous l'avons fait observer dans le passage précédent.

ne l'étaient pas, les poids différents a a_1 a_{11} d'une même substance A, seraient chimiquement équivalents, ce qui contredit la composition constante des corps chimiques. Ainsi, si nous déterminons les poids, unis à l'unité d'électricité, des divers iones A A' A''... etc., nous trouvons les nombres a a' a''... etc. constants et indépendants de la nature des iones négatifs, auxquels A A' A'' etc. sont liés. De même, nous trouvons les poids analogues b b' b''... etc. valables pour les iones négatifs B B' B''... etc., indépendants de la nature des iones positifs auxquels ils sont unis. Un électrolyte $A^{(m)}$ $B^{(n)}$ composé d'une manière quelconque, ne peut donc contenir ses iones $A^{(m)}$ et $B^{(n)}$ que dans la proportion $a^{(m)} : b^{(n)}$, car les deux iones doivent être unis à la même quantité d'électricité, mais de signes différents.

19. *Donc, nous avons démontré la nécessité de l'existence des poids équivalents a, a', a'' etc. et b, b', b'' etc. pour tous les corps, qui puissent jouer le rôle d'iones positifs ou négatifs.*

Supposons maintenant qu'une réaction chimique s'effectue entre l'électrolyte AB (dont les iones sont A et B) et un corps CD de telle manière que les corps AD et CB se forment (en partie). Si les iones A et B sont unis à l'unité d'électricité, il faut aussi que les quantités C et D, auxquelles ils viennent d'être associés, soient douées de la même quantité d'électricité. Ainsi, les corps AD et CB doivent être considérés comme électrolytes, en vertu de leur composition de deux iones. De même, il faut évidemment ranger le corps CD parmi les électrolytes. En résumé, nous énonçons:

20. *Tout corps qui agit chimiquement par décomposition double sur un électrolyte (de telle manière que les iones de celui-ci sont séparés), est un électrolyte lui-même, ainsi que les produits de la décomposition.*

Ces trois propositions sont très remarquables. La première est la loi bien connue, dite de FARADAY, constatée dans un nombre de cas à peu près infini, loi qui pourtant a été un fait isolé de la science électrique. La seconde est un cas spécial de la loi fondamentale de la chimie, énoncée par RICHTER, et la troisième coïncide à peu près à la loi de M. HITTORF, proposée sous la forme suivante: »les électro-

lytes sont les sels»[1]), loi contredite cependant par M. BLEEKRODE[2]). La justesse de la manière de voir précédente est confirmée par ce que M. HITTORF a démontré que seulement les corps dont il est question dans la proposition 20, sont soumis à la loi de FARADAY. Cela n'a rien d'étonnant, vu que les lois de FARADAY et de HITTORF sont déduites de prémisses à peu près identiques. De la proposition 20, il s'ensuit que:

L'eau, les alcools, les phénols, les aldéhydes et plusieurs autres corps sont électrolytes et en conséquence conducteurs de l'électricité.

Sur cette chose, on s'est disputé depuis longtemps. Souvent, on a attribuée la faible conductibilite qui peut être observée chez ces corps, à de petites quantités d'impuretés salines.

§ 5. Relations entre la conductibilité et la force chimique des acides et des bases.

D'abord, nous émettrons la proposition suivante:

21. *La conductibilité moléculaire de la partie active d'un acide (en solution atténuée) est constante et indépendante de la nature de l'acide.*

Si la formule chimique de l'acide est HR, où R est un radical négatif, la conductibilité moléculaire de l'acide est, d'après M. KOHLRAUSCH, égale à $h+r$, où h et r sont des constantes appartenant à H et à R (voir I § 18). Maintenant, pour les solutions salines extrêmement diluées, la conductibilité moléculaire (r) de l'ione négatif (R) est constante et indépendante de la nature de R (voir I § 21). Car, si par exemple, le sel NaR possède une conductibilité moléculaire égale à celle de NaR', il faut aussi, selon M. KOHLRAUSCH, que $na+r$ soit égal à $na+r'$, c'est-à-dire $r=r'$. Les iones négatifs des acides sont maintenant précisément les mêmes que ceux des sels (R et R'). Ainsi, r est constant pour tous les R, et de même le $(h+r)$ est constant pour tous les acides c. q. f. d. De la proposition 21, la suivante est un corollaire.

---

[1]) HITTORF: POGG. Ann. T. 106 pp. 554—86 (1859) et WIED. Ann. T. 4 pp. 374 - 416 (en spécial 390) (1878).

[2]) BLEEKRODE: WIED. Ann. T. 3 p. 161 (1878) et T. 6 p. 241 (1879).

22. *Plus la solution (atténuée) d'un acide conduit l'électricité bien, plus la partie active en est grande.*

Des propositions analogues pourront évidemment être énoncées sur les bases.

Avant de continuer, nous préciserons la notion de coëfficient d'activité à l'aide de l'hypothèse de WILLIAMSON et de CLAUSIUS. Selon le § 2, ce coëfficient est défini par le nombre d'iones renfermés dans une solution. Mais à chaque paire d'iones correspond une molécule électrolytique, qui peut participer à un courant circulaire, c'est-à-dire les iones de laquelle sont doués du mouvement prétendu par l'hypothèse citée. Si maintenant, un électrolyte est constitué d'une manière telle que seulement une certaine fraction $\left(\frac{1}{n}\right)$ puisse en même temps prendre part à un tel mouvement, il est évident que son coëfficient d'activité est $\frac{1}{n}$. Il ne faut donc pas qu'une différence chimique existe entre les parties active et inactive. Pour plus de clarté, nous choisirons la solution ammoniacale pour exemple. Dans cette solution, il existe deux parties différentes, l'une active H_4AzOH, l'autre inactive H_3Az. Si celle-ci se transforme en celle-là, la somme des molécules des deux espèces n'est pas augmentée. Ainsi, si m et n sont les nombres de molécules de H_4AzOH et de H_3Az, le premier facteur du coëfficient d'activité sera $\frac{m}{m+n}$. Maintenant, plusieurs des AzH_4OH peuvent être associés entre eux, de sorte que le nombre de molécules physiques de AzH_4OH est p, de $(AzH_4OH)_2$ est q, de $(AzH_4OH)_3$ est r etc., où évidemment $p+2q+3r+\ldots\ldots=m$. De plus, des molécules AzH_4OH, une fraction $\frac{1}{\lambda}$ seulement présente un mouvement d'iones simultané. Les nombres correspondants de $(AzH_4OH)_2$ et de $(AzH_4OH)_3$ sont $\frac{1}{\mu}$ et $\frac{1}{\nu}$. Dans ce cas, le coëfficient d'activité de l'ammoniaque sera égal à $\frac{m}{m+n}\left(\frac{p}{m\lambda}+\frac{q}{m\mu}+\frac{r}{m\nu}+\ldots\right)=$ $\frac{1}{m+n}\left(\frac{p}{\lambda}+\frac{q}{\mu}+\frac{r}{\nu}+\ldots\right)$.

A proprement parler, la proposition 22 n'est valable que pour les solutions atténuées. Mais à cause de la différence extrêmement grande entre les coëfficients d'activité actuels (voir ci-dessous), l'ordre des corps, à l'égard de la grandeur de ce coëfficient, ne s'altère que très peu, si la dilution est médiocre.

Selon M. KOHLRAUSCH, les acides peuvent être séparés en deux groupes, savoir: en acides dont la conductibilité moléculaire peut être exprimée par une équation linéaire du nombre moléculaire de la solution, et en acides pour lesquels cela est impossible. La différence des deux groupes n'est que relative, de sorte que la limite n'en est pas bien marquée. Pourtant, par des raisons nommées ci-dessous, nous appelons les acides du premier groupe acides forts, et ceux du seconde groupe acides faibles. Dans le premier se trouvent les acides examinés suivants: les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, azotique, sulfurique, oxalique et phosphorique; dans le second groupe les acides suivants: les acides tartrique, acétique et borique. La conductibilité moléculaire (λ) d'une solution de ces acides, telle que dans un litre du dissolvant est renfermé un équivalent en grammes de l'acide, est la suivante (calculée d'après M. KOHLRAUSCH [1]).

Groupe I.	
Acide chlorhydrique (HCl)	$\lambda = 284 \,.\, 10^{-7}$.
» bromhydrique (HBr)	$278 \,.\, 10^{-7}$.
» iodhydrique (HJ)	$298 \,.\, 10^{-7}$.
» azotique ($HAzO_3$)	$296 \,.\, 10^{-7}$.
» sulfurique ($^1/_2 H_2SO_4$)	$192 \,.\, 10^{-7}$.
» oxalique ($^1/_2 H_2C_2O_4$)	$57{,}1 \,.\, 10^{-7}$.
» phosphorique ($^1/_3 H_3PO_4$)	$20 \,.\, 10^{-7}$.
Groupe II.	
Acide tartrique ($^1/_2 C_4H_6O_6$)	$6{,}9 \,.\, 10^{-7}$.
» acétique (CH_3COOH)	$1{,}26 \,.\, 10^{-7}$.
» borique ($^1/_3 H_3O_3B$)	$0{,}044 \,.\, 10^{-7}$ [2]).
Eau distillée la plus pure (HOH)	$< 0{,}000013 \,.\, 10^{-7}$ [3]).

De même que les acides peuvent être classés en acides forts et en acides faibles, de même les bases peuvent, par la même raison, se diviser en ces deux groupes.

Pourtant, peu d'entre elles ont été examinées. Au groupe I appartiennent les bases, la soude et la potasse caustiques,

---

[1]) KOHLRAUSCH, Annales de POGGENDORFF. T. 159 p. 242 (1876).

[2]) Nombre calculé de la conductibilité d'une solution de 0,361 pour cent.

[3]) D'après M. KOHLRAUSCH (voir I § 8).

les eaux de baryte et de chaux, l'hydrate de lithium. Parmi les bases faibles se trouvent l'ammoniaque et, selon toute probabilité, l'oxyammoniaque, l'aniline etc., quoique celles-ci n'aient pas été examinées jusqu'à présent. Nous donnons la table suivante (calculée d'après les données de M. KOHLRAUSCH[1]) de la conductibilité moléculaire (λ)[2]):

Groupe I,	
Potasse caustique (KOH)	$\lambda = 172 . 10^{-7}$.
Soude » ($NaOH$)	$149 . 10^{-7}$.
Eau de baryte ($^1/_2 BaO_2H_2$)	$137 . 10^{-7}$ [3]).
» » chaux ($^1/_2 CaO_2H_2$)	$134 . 10^{-7}$ [3]).
Hydrate de lithium ($LiOH$)	$125 . 10^{-7}$.
Groupe II.	
Ammoniaque caustique (H_4AzOH)	$0{,}84 . 10^{-7}$.

Pour la comparaison, nous allons communiquer aussi à cet endroit les conductibilités moléculaires[2]) des sels, dont nous verrons l'usage plus tard. Ces chiffres ont aussi été pris des ouvrages de M. KOHLRAUSCH[1]).

Chlorure de potassium (KCl)	$\lambda = 911 . 10^{-8}$.
» » ammonium (AzH_4Cl)	$904 . 10^{-8}$.
« » sodium ($NaCl$)	$698 . 10^{-8}$.
» » lithium ($LiCl$)	$590 . 10^{-8}$.
» » magnésium ($^1/_2 MgCl_2$)	$593 . 10^{-8}$.
» » baryum ($^1/_2 BaCl_2$)	$658 . 10^{-8}$.
» » strontium ($^1/_2 SrCl_2$)	$640 . 10^{-8}$.
» » calcium ($^1/_2 CaCl_2$)	$633 . 10^{-8}$.
Bromure de potassium (KBr)	$960 . 10^{-8}$.
Iodure » » (KJ)	$976 . 10^{-8}$.
» » ammonium (AzH_4J)	$973 . 10^{-8}$.
» » sodium (NaJ)	$729 . 10^{-8}$.
» » lithium (LiJ)	$648 . 10^{-8}$.
Cyanure de potassium ($KCAz$)	$938 . 10^{-8}$.
Fluorure » » (KFl)	$676 . 10^{-8}$.

[1]) KOHLRAUSCH: WIED. Ann. T. 6, (1879).
[2]) Déterminée de la même manière que celle des acides, c'est-à-dire la conductibilité d'une solution renfermant dans un litre un équivalent en grammes de la préparation.
[3]) Ces chiffres ont été calculés à l'aide des tabb. 11 et 12 de l'ouvrage cité de M. KOHLRAUSCH.

Azotate de potassium ($KAzO_3$)	$\lambda = 754 . 10^{-8}$.
» » ammonium (AzH_4AzO_3)	$831 . 10^{-8}$.
» » sodium ($NaAzO_3$)	$615 . 10^{-8}$.
» » baryum ($^1/_2BaAz_2O_6$)	$528 . 10^{-8}$.
» » calcium ($^1/_2CaAz_2O_6$)	$541 . 10^{-8}$.
» » argent ($AgAzO_3$)	$632 . 10^{-8}$.
» » magnésium ($^1/_2MgAz_2O_6$)	$546 . 10^{-8}$.
» » cuivre ($^1/_2CuAz_2O_6$)	$512 . 10^{-8}$.
Chlorate de potassium ($KClO_3$)	$802 . 10^{-8}$.
Acétate » » (KCH_3COO)	$554 . 10^{-8}$.
» » sodium ($NaCH_3COO$)	$389 . 10^{-8}$.
Sulfate de potassium ($^1/_2K_2SO_4$)	$673 . 10^{-8}$.
» » ammonium ($^1/_2(AzH_4)_2SO_4$)	$643 . 10^{-8}$.
» » sodium ($^1/_2Na_2SO_4$)	$482 . 10^{-8}$.
» » lithium ($^1/_2Li_2SO_4$)	$389 . 10^{-8}$.
» » magnésium ($^1/_2MgSO_4$)	$272 . 10^{-8}$.
» » zinc ($^1/_2ZnSO_4$)	$244 . 10^{-8}$.
» » cuivre ($^1/_2CuSO_4$)	$240 . 10^{-8}$.
Carbonate de potassium ($^1/_2K_2CO_3$)	$669 . 10^{-8}$.
» » sodium ($^1/_2Na_2CO_3$)	$423 . 10^{-8}$.
Oxalate de potassium ($^1/_2K_2C_2O_4$)	$688 . 10^{-8}$.
Phosphate monopotassique (KH_2PO_4)	$607 . 10^{-8}$.
Bisulfate de potassium ($KHSO_4$)	$1736 . 10^{-8}$.

En raison de ce que la valeur absolue du coëfficient d'activité n'a pu être calculée jusqu'ici, nous avons posé ce coëfficient égal à la conductibilité moléculaire (λ), selon la proposition 22. Cela n'est absolument conforme à la réalité qu'à des dilutions extrêmement grandes, mais cela est approximativement valable même pour des dilutions médiocres. Comme nous ne connaisons jusqu'à présent, aucune méthode de corriger la conductibilité pour les influences du poids moléculaire et pour la fluidité du dissolvant, cette approximation est la seule possible, et en conséquence nécessaire. Dans tous les cas, il ne faut pour la théorie chimique ci-dessous que les valeurs relatives des coëfficients d'activité, parce que ceux-ci se rencontrent toujours dans des équations de la forme

$$\alpha\delta . f(x) = \beta\gamma . \varphi(x) \cdot . \cdot \frac{f(x)}{\varphi(x)} = \frac{\beta\gamma}{\alpha\delta},$$

où les α et β sont des coëfficients d'activité de deux acides,

bases ou sels, et où les γ et δ sont les quantités analogues de deux sels.

Maintenant, nous allons partir de la définition suivante, complètement autorisée sous le point de vue chimique:

De deux acides, celui-là est le plus fort, »qui, agissant sur le poids équivalent d'une base, en même temps et dans les mêmes circonstances extérieures que la quantité équivalente de l'autre acide, peut s'emparer d'une plus grande partie de la base que l'autre acide«[1]).

De plus, nous allons anticiper la proposition 33 (voir § 9 ci-dessous), qui sera plus tard démontrée d'une manière indépendante de cette anticipation. Cette proposition se donne d'elle-même si l'on parcourt les chiffres ci-dessus des acides et des bases, et en effet, c'est elle qui nous a porté à proposer la théorie chimique présente. Voici le contenu de la proposition 33:

Un acide est d'autant plus fort, que son coëfficient d'activité (conductibilité moléculaire) est plus grand. Cet énoncé peut aussi se dire des bases.

A présent, nous nous contentons de vérifier ladite proposition à l'aide des données de M. BERTHELOT dans son ouvrage »Essai de mécanique chimique», tome II. Préalablement, nous ferons remarquer que le déplacement d'un acide par un autre n'est jamais complet, comme le pense M. BERTHELOT, mais si les acides sont très inégaux à l'égard de leur force (ce qui est le cas commun), le déplacement est ainsi près d'être complet que les phénomènes thermiques donnent un résultat, dont la différence de celui d'un déplacement complet n'est pas observable. L'ouvrage cité contient les données suivantes concernant les acides, dont la conductibilité est connue, dans le chapitre intitulé »Déplacements réciproques des acides en général».

Entre les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique, il se fait »partage», c'est-à-dire ils doivent être regardés comme ayant la même force. Pourtant, le schème cité ci-dessus prouve que l'acide sulfurique doit être un peu plus faible que les deux autres, sensiblement égaux en force. Aussi, les chiffres de M. THOMSEN sur »l'avidité» des acides indiquent que

[1]) Voir: LOTHAR MEYER: Die Modernen Theorien der Chemie. T. III p. 435 (1883).

l'avidité de l'acide sulfurique est moindre que celle des deux autres [1]) acides, ce qui revient au même. Les données de M. OSTWALD [2]) concordent aussi bien avec ces énoncés. Du reste, les procédés chimiques suivants sont décrits dans le chapitre cité.

Le	$HAzO_3$	dépl. le	CH_3COOH (ac. acétique)	du sel	$NaCH_3COO$	(voir p. 593).
»	HCl	» »	CH_3COOH	» »	$NaCH_3COO$	(» » 595).
»	$HAzO_3$	» »	CH_3COOH	» »	$AgCH_3COO$	(» » 599) [3]).
»	HCl	» »	H_3O_3B	» »	$Na_2B_4O_7$	(» » 621).
»	$HAzO_3$	» »	CO_2 (acide carbonique)	» »	Na_2CO_3	(» » 623) [4]).
»	CH_3COOH	»	CO_2	» »	Na_2CO_3	
»	H_2SO_4	» »	CO_2	» »	Na_2CO_3	
»	HCl	» »	$H_2C_2O_4$ (acide oxalique)	» »	$Na_2C_2O_4$	(» pp. 623 et 648).
»	$HAzO_3$	» »	CO_2	» »	$NaHCO_3$	(» p. 624).
»	H_2SO_4	» »	CH_3COOH	» »	$NaCH_3COO$	(» » 633).
»	$HAzO_3$	» »	$H_2C_2O_4$	» »	$Na_2C_2O_4$	(» » 648).
»	HCl	» »	$HCAz$	» »	$KCAz$	(» » 585) [5]).
»	$C_4H_6O_6$ (acide tartrique)	dépl. le	CH_3COOH	» »	$NaCH_3COO$	(» » 634).
»	HCl	» »	H_3PO_4	» »	NaH_2PO_4	(» » 653).
»	H_3PO_4	» »	CH_3COOH	» »	$NaCH_3COO$	(» » 654).
»	H_2SO_4	» »	$C_4H_6O_6$ (acide tartrique)	» »	$Na_2C_4H_4O_6$	(» » 656).
»	$H_2C_2O_4$	» »	$C_4H_6O_6$	» »	$Na_2C_4H_4O_6$	(» » 657).
»	$H_2C_2O_4$	» »	CH_3COOH	» »	$NaCH_3COO$	(» » 655).
»	H_2SO_4	» »	$H_2C_2O_4$	» »	$Na_2C_2O_4$	(» » 655).

Dans les trois derniers cas le déplacement est sensiblement limité, en grande partie à cause de la formation de sels acides (Voir § 10 ci-dessous).

Tous ces faits sont sans exception en pleine conformité avec la liste ci-dessus, sur laquelle les acides sont rangés selon leurs conductibilités, et avec la proposition 33. Si la conductibilité des autres acides était connue, sans doute, toutes les réactions citées par M. BERTHELOT, seraient prévues par la proposition citée.

Maintenant, nous allons rechercher comment les bases se comportent. Après tout ce que l'on sache, l'ordre des bases, à l'égard de leur force, est le même que celui de la liste précé-

[1]) Voir: THOMSEN: Thermochemische Untersuchungen T. I (1882).
[2]) OSTWALD: Journal für praktische Chemie (KOLBE) T. 23 p. 517 (1881).
[3]) Bien que le système soit hétérogène.
[4]) Quoique l'acide carbonique et le cyanhydrique ne soient pas classés dans la liste précédente on connait assez sur leur conductibilité pour être autorisé de les placer bien au-dessous de l'acide acétique, au voisinage de l'acide borique (Voir KOHLRAUSCH l. c. p. 191 et les ouvrages de M. HITTORF).
[5]) Voir la note précédente.

dente. Entre les cinq premières, qui sont à peu près de force égale, les réactions se passeront selon les lois de BERTHOLLET sur l'action de la masse et sur la solidification. Mais toutes lesdites bases déplaceront l'ammoniaque. Le chapitre »sur les déplacements réciproques des bases» [1]) forme une vérification complète de ces conséquences.

Ainsi, nous croyons avoir constaté que pour les acides et les bases, l'activité galvanique est suivie par l'activité chimique, ce qui a aussi été confirmé par les expériences de M. GORE, par lesquelles il a montré que l'acide chlorhydrique inactif (= non-conducteur = anhydre) n'attaque pas (sinon très lentement) les oxides et les carbonates des métaux alcalins et alcalino-terreux. (HITTORF. WIED. Ann. T. 4 p. 412 1878. Voir aussi le § 2).

D'après ce que nous venons de dire, il est évident pourquoi nous avons appelé les acides et les bases du premier groupe *forts,* ainsi que les acides et les bases du second groupe *faibles.*

§ 6. Décomposition double.

Maintenant, nous admettous que les électrolytes AB et CD soient dissous dans un dissolvant neutre (= inactif). Donc, des courants circulaires se passent dans la solution, par où les corps AD et CB se forment. Si maintenant, les coëfficients d'activité des corps AB, CD, AD et CB sont de la même grandeur, ils existeront tous les quatre au même degré dans la solution, chacun la moitié d'un équivalent, si les corps AB et CD sont supposés d'avoir été, dès le commencement, chacun un équivalent. Dans d'autres cas, il s'établit un équilibre caractérisé par ceci que de chaque corps, pendant un certain temps, se forme de nouveau une quantité, égale à celle qui en est détruite. Maintenant, le coëfficient d'activité d'un corps indique la fraction du même corps qui, pendant le même temps, participe à des courants circulaires. Si donc, ce coëfficient de AB est α et que m équivalents de AB se trouvent dans la solution, $\alpha . m$ exprime le nombre d'équivalents de AB, qui au même moment prennent part à des courants circulaires.

On pourra se figurer le procédé de la décomposition double de la manière suivante. Les iones des molécules actives tournent l'un autour de l'autre. Donc, si l'on considère la molécule

[1]) De l'ouvrage cité de M. BERTHELOT.

AB, dont les iones sont A et B, l'ione A se meut d'une certaine vitesse dans le voisinage de B, jusqu'à ce que A vient dans le voisinage d'un autre anione B_1, après quoi il suit B_1. La molécule AB existe jusqu'à ce que cela arrive. Comme maintenant, d'après le précédent, la conductibilité des parties actives de tous les sels est la même, c'est-à-dire, la vitesse dont les iones sont doués l'un relativement à l'autre, selon M. KOHLRAUSCH, est indépendante de la nature du sel, et ne dépend que de l'intensité du courant, il est assez naturel d'admettre que ladite vitesse soit constante pour tous les sels, même lorsque l'intensité est nulle. Supposons de plus que la distance moyenne à laquelle il faut que A se trouve de B_1 pour que A abandonne B et s'attache à B_1, soit la même pour tous les B_1, quelle que soit leur nature [1]). Dans ce cas, M. CLAUSIUS a démontré que le chemin moyen que l'ione A passe entre les moments où il rencontre les iones B et B_1 est:

$$l = \frac{K \cdot V}{n}$$

formule dans laquelle K est une constante et n/V le nombre d'aniones contenus dans l'unité de volume. Certes, M. CLAUSIUS a donné cette démonstration pour le cas où les chemins sont rectilignes, mais d'après les prémisses de la démonstration, elle est valable, si le chemin est une ligne brisée ou d'une forme quelconque [2]). Supposons pour plus de simplicité que tous les aniones soient immobiles. D'après ce qui précède, le temps moyen de l'existence de la molécule AB est

$$t = \frac{l}{v} = \frac{KV}{nv}$$

où v est la vitesse moyenne de l'anione A. Ainsi dans l'unité de temps de m molécules AB, un nombre égal à

[1]) Selon la théorie des gaz, il semble assez probable qu'une telle relation simple soit réalisée pour la quantité analogue des molécules des gaz, en ce que le covolume est à peu près égal pour tous les gaz (Voir JAMIN-BOUTY: Cours de Physique T. IV fasc. 3 p. 103 3:e éd. Paris 1883).

[2]) CLAUSIUS: Abhandlungen zur mechanischen Wärmetheorie, T. II, p. 260. Comme la démonstration est assez simple et d'ailleurs un peu longue et que M. WÜLLNER dans son ouvrage très répandu »Lehrbuch der Experimentalphysik» T. 3, p. 326 3:e éd. Leipzig 1875 en a donné un exposé détaillé, nous avons cru pouvoir nous dispenser d'en donner une nouvelle reproduction. (Voir aussi JAMIN-BOUTY: Cours de Physique T. II fasc. 2 p. 159* 3:e éd. Paris 1878).

$$\frac{m}{t} = \frac{m \cdot n \cdot v}{K \cdot V} = K_1 \frac{m \cdot n}{V}$$

est détruit. On peut poser $\frac{v}{K} = K_1$ si l'on a égard à ce que v, d'après ce qui précède, est constant pour tous les sels [1]).

Maintenant, les aniones sont en réalité aussi doués d'un certain mouvement. Mais comme cette vitesse est la même pour tous les aniones, cela n'aura pas d'autre influence que celle que la constante K_1 est altérée, mais de telle manière que la grandeur de K_1 est pourtant la même pour tous les sels.

De la même manière, on démontre que, si p est le nombre des kathiones A et q est le nombre des aniones B, le nombre de molécules AB, formées dans l'unité de temps, est

$$K_1 \frac{pq}{V}.$$

Ainsi, le nombre de molécules de AB, qu'il y a de plus après que l'unité de temps a passé, qu'il n'y en avait avant ce temps-là, c'est-à-dire, la vitesse de réaction (par laquelle AB se forme) est:

$$\frac{K_1}{V}(pq - mn).$$

Si les hypothèses admises dans le précédent, ne sont valables qu'approximativement, les déductions ci-dessus ne le sont pas non plus. L'effet en serait qu'il faudrait multiplier les nombres p, q, m et n par divers facteurs, de sorte que l'aspect général des quantités déduites ci-dessus ne serait que peu modifié. La même chose peut se dire des équations que nous déduirons par la suite. Cependant, comme dans l'état actuel de la science, il est impossible de juger sur la validité de ces hypothèses et comme elles ont un certain degré de probabilité et que de toutes les hypothéses elles soient les plus simples que l'on puisse admettre, c'est mon intention de prouver que les déductions, qu'il est possible de tirer de ce que nous venons de dire, sont compatibles avec les faits trouvés par l'expérience, faits dont nous donnerons ainsi une certaine explication. Mais avec le progrès de la science, il est possible que l'on se verra dans la nécessité de modifier ces hypothèses; les raisonnements généraux subsisteront néanmoins ainsi que les conclusions qui en ont été tirées.

---

[1]) Sous le nom de sels sont ici compris tous les électrolytes.

Si maintenant, nous avons quatre électrolytes AB, AD, CB et CD entremêlés et que les nombres des équivalents existant à un certain moment, de ces électrolytes, soient m, q, p et n, et que les coëfficients d'activité correspondants soient α, β, γ et δ, la vitesse de réaction sera, d'après ce qui précède,

$$\frac{K_1}{V}\left\{(m\alpha + q\beta)(m\alpha + p\gamma) - m\alpha(m\alpha + q\beta + p\gamma + n\delta)\right\}$$

formule qui se transforme en la suivante:

$$\frac{K_1}{V}(q\beta \cdot p\gamma - m\alpha \cdot n\delta). \qquad (1).$$

L'état d'équilibre sera atteint, lorsque la vitesse de réaction sera nulle. Si donc $m = 1$, et une quantité du corps AB égale à x est transformée, l'équilibre final contiendra $(1 - x)$, $(n - x)$, $(q + x)$ et $(p + x)$ équivalents des corps AB, CD, AD et CD. L'équation exprimant l'équilibre sera donc:

$$(1 - x)(n - x)\alpha\delta = (p + x)(q + x)\beta\gamma, \qquad (2)$$

formule qui se transforme en la suivante:

$$(1 - x)(n - x)\alpha\delta = x^2\beta\gamma, \qquad (2a)$$

si p et q sont nuls, cas qui est souvent réalisé dans les expériences.

Introduisons maintenant la définition suivante:

Des quatre électrolytes AB, CD, AD et CB, formant les combinaisons possibles des quatre iones A et C positifs et B et D négatifs deux à deux, les électrolytes, AB et CD entre eux, et AD et CB entre eux, qui n'ont pas d'ione commun, sont dits conjugués, et les électrolytes qui ont un ione commun (p. ex. AB et AD ou AB et CB), sont dits opposés.

L'équation (2) exprime évidemment qu'un équilibre se produit entre le système de deux conjugués AB et CD, et le système de leurs deux opposés AD et CB, qui sont conjugués entre eux. De ce système-là se forme ce système-ci et *vice versa*, par où l'équilibre s'est établi, dès que le nombre des courants circulaires dans lesquels l'un et l'autre des deux systèmes sont engagés, est le même dans les deux cas. C'est précisément la

signification de l'équation 2. Cette équation fait immédiatement voir que:

23. *Aussitôt que les quantités relatives des ions A, B, C et D sont données, le résultat final sera le même, s'ils sont ajoutés soit sous la forme des électrolytes AB et CD, soit sous la forme de AD et CB, soit sous une autre forme quelconque.*

Cette proposition est assez indubitable pour que l'on puisse en comprendre la justesse sans ancune démonstration. Aussi elle a été vérifiée par les ouvrages de MM. GULDBERG et WAAGE et OSTWALD.

De l'équation 2, on déduit la solution suivante de x:

$$x = -\tfrac{1}{2}\,\frac{\alpha\delta\,(n+1)+\beta\gamma\,(q+p)}{\beta\gamma-\alpha\delta} \pm$$

$$\pm\sqrt{\left(\frac{\alpha\delta\,(n+1)+\beta\gamma\,(q+p)}{2(\beta\gamma-\alpha\delta)}\right)^2+\frac{\alpha\delta\,.\,n-\beta\gamma\,.\,qp}{\beta\gamma-\alpha\delta}} \qquad (3)$$

qui présente la forme suivante, si $p = 0$ et $q = 0$:

$$x = -\tfrac{1}{2}\,\frac{\alpha\delta(n+1)}{\beta\gamma-\alpha\delta} \pm\sqrt{\tfrac{1}{4}\left(\frac{\alpha\delta\,(n+1)}{\beta\gamma-\alpha\delta}\right)^2+\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma-\alpha\delta}} \qquad (3a).$$

Les quantités α, β, γ, δ, n, p, q, $(1-x)$, $(n-x)$, $(p+x)$ et $(q+x)$ sont essentiellement positives d'après la définition du § 2 et en raison de ce que les n, p, q etc. expriment des nombres d'équivalents.

Le signe du radical est toujours fixé de telle manière, qu'il est le même que celui de l'expression $\frac{\alpha\delta\,(n+1)+\beta\gamma\,(q+p)}{\beta\gamma-\alpha\delta}$, c'est-à-dire le même que celui de l'expression $\beta\gamma-\alpha\delta$. Un autre procédé conduirait à des absurdités [1]).

[1]) Dans l'équation (3), le radical ne peut jamais être imaginaire. Car si cela se ferait, il faudrait que le second terme sous le signe $\sqrt{}$ fût négatif et plus grand que le premier terme, essentiellement positif. Cela pourrait arriver dans les deux cas suivants, 1:o si $\alpha\delta<\beta\gamma$ en même temps que $\alpha\delta\,.\,n<\beta\gamma\,qp$, 2:o si $\alpha\delta>\beta\gamma$ en même temps que $\alpha\delta\,.\,n>\beta\gamma\,.\,qp$. Dans ce cas-là, si l'on fait le dénominateur du second terme égal à celui du premier terme, le second terme sera de la forme $4(\beta\gamma-\alpha\delta)(n\alpha\delta)+4\alpha\delta\,.\,\beta\gamma\,.\,qp-4\beta^2\gamma^2qp$, dont le terme $-4\beta^2\gamma^2qp$ est le seul négatif. Mais $4\beta^2\gamma^2qp \gtreqless (q+p)^2\,\beta^2\gamma^2$, quantité qui se trouve dans le premier terme du radical, car qp a sa valeur maxima (si $p+q=$ const. comme dans le cas actuel) pour $p=q$ dans quel cas $4qp=(q+p)^2$, ainsi $4qp\leqq(q+p)^2$. Tous les autres termes sous le signe radical sont positifs, ainsi le radical ne peut pas être imaginaire dans ce cas. Dans le second cas, on peut de la même manière démontrer, que la seule quantité négative, sous le signe $\sqrt{}$, $4(\alpha\delta)^2\,.\,n \gtreqless (n+1)^2\alpha^2\delta^2$, qui se trouve positif sous le même signe. Ainsi, dans ce cas aussi, le radical ne deviendra pas imaginaire. Le radical est donc toujours réel.

Si $\beta\gamma = \alpha\delta$, l'équation (3), ainsi que (3 a), est illusoire. Dans ce cas l'équation (2) se réduit à la forme:

$$(1 - x)(n - x) = (q + x)(p + x) \because x = \frac{n - qp}{q + p + n + 1}. \quad (3b)$$

Ainsi x est toujours déterminé d'une manière complètement définie et sans ambiguïté.

Par différentiation de la formule (2) on trouve:

$$-\frac{dx}{1-x} + \frac{dn - dx}{n - x} + \frac{d(\alpha\delta)}{\alpha\delta} = \frac{dq + dx}{q + x} + \frac{dp + dx}{p + x} + \frac{d(\beta\gamma)}{\beta\gamma} \text{ ou}$$

$$dx\left(\frac{1}{q+x} + \frac{1}{p+x} + \frac{1}{1-x} + \frac{1}{n-x}\right) =$$

$$\frac{dn}{n-x} + \frac{d(\alpha\delta)}{\alpha\delta} - \frac{d(\beta\gamma)}{\beta\gamma} - \frac{dq}{q+x} - \frac{dp}{p+x} \quad (4)$$

dont la formule suivante est un cas spécial ($q = 0$, $p = 0$)

$$dx\left(\frac{2}{x} + \frac{1}{1-x} + \frac{1}{n-x}\right) = \frac{dn}{n-x} + \frac{d(\alpha\delta)}{\alpha\delta} - \frac{d(\beta\gamma)}{\beta\gamma}. \quad (4a)$$

Maintenant, nous allons démontrer qu'il faut attribuer au radical le signe qu'a la quantité $(\beta\gamma - \alpha\delta)$. Nous traiterons séparément les cas suivants:

1) x est positif ($x > 0$). De même $(1 - x) > 0$, $(n - x) > 0$.

a) $\beta\gamma - \alpha\delta < 0$.

α) $n > 1 \because x < 1$. Selon l'équation (3) $x > \left(\frac{(n+1)\alpha\delta}{2\alpha\delta} \pm \sqrt{}\right)$ parce que $\beta\gamma > 0$; $p > 0$ et $q > 0$. Ainsi, parce que $n > 1$; $x > (1 + \sqrt{})$. Il s'ensuit que, x étant inférieur à 1, il faut employer le signe — devant le radical.

β) $1 > n \because x < n$. De la même manière que ci-dessus, nous trouvons $x > (n \pm \sqrt{})$. Ainsi, il faut aussi dans ce cas employer le signe —, x étant inférieur à n.

b) $\beta\gamma - \alpha\delta > 0$. Dans ce cas, selon (3), $x =$ quantité négative $\pm\sqrt{}$, mais comme nous avons prétendu $x > 0$, il faut choisir le signe + du radical.

2) x est négatif ($x < 0$). Les inégalités de condition $1 - x > 0$ et $n - x > 0$ sont donc vraies en elles-mêmes. Au contraire, il faut employer les inégalités $q + x > 0$, $p + x > 0$. Laissons $p < q$, il faut donc que la valeur numérique $[x]$ de x soit inférieure à p.

a) $\beta\gamma - \alpha\delta < 0$. Selon (3) $x =$ quantité positive $\pm\sqrt{}$. Ainsi, il faut choisir le signe —, pour que x soit négatif, ce que nous avons supposé.

b) $\beta\gamma - \alpha\delta > 0$. Dans ce cas, on démontre, comme dans le cas 1 a, que $x =$ (quantité négative numériquement supérieure à p) $\pm\sqrt{}$. Ainsi, il faut admettre le signe + du radical, si l'inégalite $[x] < p$ pourra être satisfaite.

Il faut donc dans les cas 1 a et 2 a employer le signe — du radical, et dans les cas 1 b et 2 b le signe +. Ainsi, si $\beta\gamma - \alpha\delta < 0$, il faut choisir le signe négatif du radical; si au contraire $\beta\gamma - \alpha\delta > 0$, il faut admettre que le signe du radical est positif. Ce qui coïncide évidemment avec la règle donnée ci-dessus sur le signe du radical.

Si maintenant, α, β, γ et δ sont les coëfficients d'activité de quatre corps AB, AD, CB et CD et que le produit $\alpha\delta$ des coëfficients de deux corps conjugués soit beaucoup plus grand que celui $\beta\gamma$ des corps opposés, on trouve réalisé un cas d'une très grande importance, valable pour un équilibre des quatre corps acide, base, sel et eau. Selon la formule (2), si les quantités mêlées de l'acide, de la base et de l'eau sont 1, n et p équivalents, il se forme x équivalents de sel et d'eau, où:

$$(p + x)\,x = \frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}(1 - x)(n - x). \qquad (5)$$

Pour les acides et les bases forts, $\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}$ est un nombre portant à plusieurs millions. x est, d'après le précédent, toujours inférieur à 1 et à n, ainsi il faut pour la satisfaction de l'équation, que $(1 - x)(n - x)$ soit un nombre très petit [1]), c'est-à-dire que x soit à très peu près égal à 1 (si $n > 1$) ou égal à n ($1 > n$).

24. *Si on mêle un acide (fort) à une base (forte), ils se joignent pour la plus grande partie à un sel de telle manière qu'il se forme toujours une quantité de sel un peu plus petite (en équivalents) que celle de l'hydrate, dont on a ajouté la plus petite partie (toujours en équivalents).*

Cela se fait voir de la manière la plus nette si l'on calcule quelques exemples numériques. A ce dessein, nous avons exécuté des calculs sur les mélanges, d'une part d'une base forte (soude caustique) avec un acide fort (acide azotique), de l'autre part d'une base faible (ammoniaque) avec un acide faible (acide borique). Les chiffres, que nous avons employés, ont été pris du § précédent, en admettant que la conductibilité moléculaire du borate d'ammonium soit égale à celle du carbonate d'ammonium (hypothèse qui doit être approximativement juste). Ainsi, nous avons calculé que, si on mélange 1 équivalent de l'acide à n équivalents de la base dans 100 équivalents d'eau, les quantités nommées ci-dessous du sel se forment.

1 équivalent d'acide azotique et n équiv. de soude caustique,		1 équiv. d'acide borique [2]) et n équiv. d'ammoniaque.	
$n = 1/2$.	$x = 0{,}4999981$.	$n = 1/2$.	$x = 0{,}245$.
1.	0,998659.	1.	0,404.
2.	0,999998.	2.	0,634.
		3.	0,741.

[1]) Si p n'est pas excessivement grande.
[2]) Ici l'acide borique H_3O_3B est prétendu monobasique (d'après M. THOMSEN).

Ce que nous venons de dire s'applique spécialement à la formation des sels d'une base et d'un acide forts, quand même la quantité d'eau, présente à la réaction, serait très considérable. De l'exemple ci-dessus (la formation de $NaAzO_3$), ainsi que de la proposition 24, nous allons tirer cette observation valable pour les sels des acides et des bases fortes:

25. *La quantité de sel formé, lorsqu'on ajoute une base forte à un acide fort, est sensiblement proportionnelle à la quantité de base ajoutée, jusqu'à ce que l'acide soit saturé, après quoi la formation de sel cesse sensiblement.*

Un aspect entièrement autre présentent les chiffres calculés pour la formation d'un sel à constituants faibles, tel que le borate d'ammonium. Dans ce cas, le $\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}$ n'est pas si excessivement grand, de sorte que pour des quantités d'eau (p) assez considérables, il ne faut pas que l'une des expressions $1-x$ et $n-x$ de l'équation (5) soit sensiblement nulle. C'est-à-dire, quoiqu'il y ait de l'acide en excès, la dose libre de la base est pourtant sensible et *vice versa*. Dans ce cas-ci, nous appliquerons l'équation (4), en supposant que toutes les quantités y renfermées, hormis les x et n, soient des constantes et que q (la quantité de sel dès le commencement) soit nul. Cela a été sensiblement réalisé dans les cas cités. Nous trouvons la relation suivante:

$$\frac{dn-dx}{n-x} = \frac{dx}{1-x} + \frac{dx}{p+x} + \frac{dx}{x}$$

qui différenciée à l'égard de x donne:

$$\frac{\frac{d^2n}{dx^2}}{n-x} = \frac{\left(\frac{dn}{dx}-1\right)^2}{(n-x)^2} + \frac{1}{(1-x)^2} - \frac{1}{(p+x)^2} - \frac{1}{x^2}.$$

ou en remplaçant

$$\left(\frac{\frac{dn}{dx}-1}{n-x}\right)^2$$

par sa valeur, tirée de la première équation:

$$\frac{d^2n}{dx^2} = (n-x)\left\{\frac{2}{(1-x)^2} + \frac{2}{(1-x)(p+x)} + \frac{2}{x(1-x)} + \frac{2}{x(p+x)}\right\}.$$

Les quantités x, $(n-x)$, $(1-x)$ et $(p+x)$ étant essentiellement positives, il faut que toujours

$$\frac{d^2n}{dx^2} > 0.$$

Cela se peut rendre en mots de la manière suivante:

26. *Si l'on ajoute une base (faible) à un acide (faible) ou vice versa, il faut pour la formation d'une même quantité de sel (dx), une quantité de base d'autant plus grande (dn) que la formation du sel a procédé plus loin.*

De plus, l'équation (4) fait voir que, si $n > 1$, le facteur de dx, dans le membre gauche, n'est pas d'une grandeur très considérable, parce que $1-x$ diffère sensiblement de zéro; ainsi $\frac{dx}{dn}$ aura une valeur positive sensible même pour $n > 1$, ce qui veut dire:

27. *Si l'on ajoute une base (faible) à un acide (faible) ou vice versa, la formation de sel se continue sensiblement, même après que le nombre des équivalents du corps ajouté a surpassé celui de l'autre corps.*

Les chiffres calculés pour l'acide borique et l'ammoniaque indiquent clairement ces propriétés de la formation de sel, si l'acide et la base sont tous les deux faibles. Entre les deux exemples cités, se trouve une foule de transitions, qui sont réalisées en mêlant un acide fort à une base faible ou *vice versa*. Tout dépend de la grandeur du facteur $\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}$ du membre droit de l'équation (5), ainsi que de la valeur plus ou moins grande (p) de l'eau, présente à la réaction. Les lois déduites ci-dessus ont, depuis longtemps, été bien connues par les chimistes. Elles sont fondamentales et se retrouvent dans la plupart des réactions, c'est-à-dire dans toutes les réactions des électrolytes.

Si, dans l'équation (5), le facteur $\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}$ est un nombre assez petit, comme selon toute probabilité il l'est pour les alcoolates [1]), la quantité de sel formé sera à peu près égale à zéro. Ainsi, si on mêle de l'alcool et une base quelconque, il ne se forme

[1]) Selon tous les auteurs, l'alcool est un conducteur de l'électricité fort inférieur à l'eau. Au contraire, la conductibilité de l'alcoolate est comparable à celle de l'hydrate. (Voir mon ouvrage sur la conductibilité des solutions alcooliques).

que très peu d'alcoolate. Mais d'après la loi 23, l'équilibre final ne dépend que des quantités relatives des iones, qui y sont renfermés. Ainsi, si l'on ajoute de l'eau à un alcoolate, il se détruit, et il se forme de l'alcool et de l'hydrate. Ici, les rôles sont changés; l'eau est un acide plus fort que l'alcool, ainsi il faut que l'eau déplace à la plus grande partie l'alcool, comme l'acide azotique déplace l'eau d'un hydrate, ce qui se trouve en pleine concordance avec la réalité.

Ce qu'il y a de commun pour tous les cas, c'est la nécessité de regarder l'eau comme un acide (ou si on aime cela mieux comme une base), qui concourt avec les autres acides (ou bases) renfermés dans l'équilibre.

Comme selon l'équation (4), $\frac{dx}{dq}$ est toujours une quantité négative, on peut en tirer la conclusion que la présence d'un sel (q) a toujours une influence contraire à la formation du même sel, comme se comporte aussi l'eau. Cependant, la quantité de sel, présente aux réactions, est en général assez petite pour que cette influence ne soit pas notable.

§ 7. Cas importants de la décomposition double.

Des formules simplifiées indiquées par un »a», on peut sans difficulté déduire quelques propositions importantes. De la formule (2 a)

$$(1-x)\,(n-x)\,\alpha\delta = x^2\beta\gamma$$

on trouve par une discussion, analogue à celle qui précède la proposition 24, que si on mélange deux corps AB et CD les corps AD et CB se forment aussi et cela dans une proportion d'autant plus grande que le quotient $\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}$ est plus grand.

Selon l'équation (4 a), $\frac{dx}{dn}$ est toujours positif, ainsi:

28. *Plus on ajoute d'un corps à un équilibre, plus les corps opposés seront formés.*

Donc, si ce corps est de l'eau, que l'on ajoute à un sel, on a immédiatement la conséquence suivante:

29. *Tout sel dissous dans de l'eau se divise partiellement en acide et en base. La quantité de ces produits de décomposition est d'autant plus considérable que l'acide et la base sont plus faibles, et que la quantité d'eau est plus grande.*

Laissons α et δ être les coëfficients d'activité du sel et de l'eau, β et γ les quantités analogues de l'acide et de la base. Donc, dans la plupart des cas, $\alpha\delta$ est énormément plus petit que $\beta\gamma$. En conséquence, pour de petits n (en cas d'acides forts et de bases fortes, n peut sans inconvénient monter à 10,000), on peut dans la formule (3a) négliger le terme $\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma-\alpha\delta}(n+1)$ en comparaison du radical, et ainsi:

$$x = \sqrt{\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma-\alpha\delta} \cdot n} \text{ approximativement.} \qquad (6).$$

Si au contraire, n est excessivement grand, on peut écrire le radical sous la forme:

$$\sqrt{\left(1+\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma-\alpha\delta}\cdot\frac{(n+1)}{2}\right)^2-\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma-\alpha\delta}-1}$$

et ainsi l'expression de x se réduit approximativement à:

$$x = -\tfrac{1}{2}\frac{\alpha\delta\,(n+1)}{\beta\gamma-\alpha\delta}+\left(1+\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma-\alpha\delta}\cdot\frac{n+1}{2}\right)\left\{1-\tfrac{1}{2}\frac{\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma-\alpha\delta}+1}{\left(1+\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma-\alpha\delta}\,\frac{n+1}{2}\right)^2}\right\}$$

ou

$$x = 1-\tfrac{1}{2}\frac{\beta\gamma}{\beta\gamma+\alpha\delta\left(\frac{n-1}{2}\right)} = 1 \text{ (approximativement)} \qquad (7).$$

Ces deux formules indiquent que:

30. *A une dilution, qui n'est pas excessivement grande, la quantité de sel divisé est proportionnelle (approximativement) à la racine carrée de la quantité d'eau dissolvante.*

31. *Un sel se divise totalement, si la quantité d'eau dissolvante devient infinie.*

Ce qui a été dit ici sur l'eau peut évidemment s'appliquer à tout autre dissolvant électrolytique.

Sur ce sujet (la division des sels par l'eau) on lit dans l'ouvrage cité de M. Berthelot le passage suivant (l. c. p. 199): »La marche de la décomposition par l'eau des sels des acides faibles n'est pas toujours la même. Tantôt elle augmente peu à peu, soit indéfinement avec la dose d'eau, soit en tendant vers une certaine limite..... Tantôt au contraire, la

décomposition du sel neutre est accomplie presque intégralement par les premières additions d'eau».

Ainsi: 1:o) les sels des acides forts (avec des bases fortes) ne sont pas décomposés. Selon la proposition 30, ils devraient l'être pourtant. Toutefois, l'exemple du § précédent montre que le sel $NaAzO_3$, par 100 équivalents d'eau, n'est décomposé qu'à 0,13 pour cent. De telles quantités ne peuvent être observées par aucun moyen thermique (moyens que M. BERTHELOT a employés). Voilà la raison d'admettre, que ces sels ne soient pas décomposés du tout. Toutefois, il est très peu philosophique de prétendre que quelques-uns (la plupart) des sels soient décomposés, et que quelques autres ne le soient pas du tout, au lieu d'admettre que la décomposition actuelle ne soit pas notable, conclusion vers laquelle M. BERTHELOT semble incliner en quelques passages de son ouvrage cité.

Au contraire, les sels des acides forts avec les bases faibles sont notablement décomposés par l'eau. Les sels ammoniacaux se comportent de cette manière-là. Dans l'ouvrage cité de M. BERTHELOT, il y en a une foule d'exemples.

2:o) Les sels des acides faibles sont décomposés à un degré notable. Par exemple, le borate d'ammonium l'est par 100 équivalents d'eau à 59,6 pour cent. De telles quantités sont bien notables par les réactions thermiques. Cependant, selon ce qui vient d'être dit, la décomposition doit être illimitée. La raison pourquoi M. BERTHELOT, dans certains cas, n'a pas trouvé qu'une décomposition limitée consiste probablement en ce que les expériences thermiques ne permettent pas d'employer plus de 1,000 équivalents d'eau, et en ce que la décomposition est, dès le commencement, proportionnelle à la racine carrée de la quantité d'eau ajoutée (plus tard encore moindre), par où la première dose d'eau a un effet égal à celui des trois doses suivantes etc.

3:o) Quant aux sels dont la décomposition est accomplie presque intégralement par les premières additions d'eau, ils sont de tels pour lesquels $\beta\gamma < \alpha\delta$ (alcoolates p. ex). Concernant ces sels, nous en avons parlé assez dans le § précédent.

Nous pouvons nous dispenser d'indiquer l'importance de la proposition 29 pour la chimie, spécialement pour la chimie physiologique, car M. BERTHELOT l'a déjà fait valoir avec

beaucoup de force. Et pourtant, il n'admet pas la proposition générale de la décomposition des sels par l'eau. Nous n'en voulons mentionner qu'une seule application. Il a toujours été très difficile d'expliquer la présence de l'acide chlorhydrique dans l'estomac, ainsi que la raison de l'alcalinité du sang. Si l'on sait maintenant que les chlorures (spécialement *NaCl*), qui sont en grande quantité amenés au corps, sont en partie décomposés, dans une solution atténuée (comme dans le cas actuel), il suffit d'admettre que les bases (*NaOH*) sont emportées à un degré plus haut que l'acide chlorhydrique (par de l'osmose etc.) pour reconnaître l'explication du fait mentionné. Une application analogue de la proposition 29 peut être employée dans d'autres cas semblables [1]).

Comme nous l'avons remarqué, dans ce qui précède (voir la note du § 3), on peut objecter à l'hypothèse de WILLIAMSON et de CLAUSIUS, ainsi qu'à toute autre théorie de l'électrolyse [2]), que les iones doivent réagir chimiquement sur le dissolvant pendant le temps de leur passage à travers de celui-ci. Un essai d'éviter ladite difficulté a été fait par M. HITTORF [3]). Il fait allusion à la grande vitesse avec laquelle les iones traversent le dissolvant, de même à ce que les iones sont soumis aux attractions des iones contraires. Ces deux circonstances nous feraient comprendre pourquoi les iones ne sont pas attaqués par le dissolvant. Déjà à un examen peu profond, on trouve ces essais d'explication moins satisfaisants. Quant à la première raison, M. KOHLRAUSCH [4]) est arrivé à la conclusion que la vitesse des iones ne peut être comparée en grandeur à celle que possède une petite boule de potassium, flottant sur de l'eau. Si par exemple, une force électromotrice d'un volt agit sur une solution de *KCl* (très atténuée), longue d'un millim., les iones n'auront qu'une vitesse de $^1/_{20}$ millim. par seconde. Les vitesses présentées par la réalité sont, en général, beaucoup

---

[1]) A notre demande sur la valeur de cette explication, M. HAMMARSTEN, professeur à l'université d'Upsala, nous répondit, qu'il serait avantageux pour la chimie physiologique qu'en ce point la théorie développée ici fût acceptée. Nous lui rendons des grâces sincères de ce rensiegnement important.

[2]) Voir: WÜLLNER: Compendium der Physik T. II. p. 522 (1879).

[3]) HITTORF: POGG. Ann. T. 103 p. 16 (1858).

[4]) KOHLRAUSCH: WIED. Ann. T. 6 pp. 199 et suiv. (1879).

plus petites, en vertu des grandes dimensions de la colonne liquide, traversée par le courant. Si au contraire, on admet une attraction entre les iones positifs et négatifs, il est difficile de voir comment cela pourra empêcher les iones d'être attaqués par le dissolvant. Du reste, cette manière de voir est incompatible avec le fait, extrêmement bien constaté, que la quantité d'électrolyte décomposé est proportionnelle à l'intensité du courant (la proposition 17 ci-dessus).

Nous venons de voir combien est petite l'influence du dissolvant (en cas de sels des acides forts et des bases fortes), même si le dissolvant se trouve présent en quantité très considérable [1]). Et pourtant, la théorie qui prétend cela est basée sur l'hypothèse de CLAUSIUS et de WILLIAMSON. Qu'un fluide soit électrolysé ou non, la différence, à l'égard des mouvements des iones, n'est autre que celle que leur voie est un peu altérée. Mais la relation des iones au dissolvant reste la même.

Ainsi *la difficulté, qui est inhérente à toute autre théorie de l'électrolyse, savoir qu'une réaction chimique doit se faire entre le dissolvant et les iones, disparait si l'on admet l'hypothèse de* WILLIAMSON *et de* CLAUSIUS, *aussitôt que les développements théoriques faits ci-dessus y sont réunis.*

§ 8. Equilibres plus compliqués.

En général, le cas dans lequel quatre électrolytes seulement établissent un équilibre chimique est assez rare. Le cas le plus fréquent est celui où six ou neuf électrolytes agissent les uns sur les autres. Pourtant il n'y a pas de difficulté à établir les équations générales, valables pour un système de $n\nu$ électrolytes, combinés de ν iones positifs et de n iones négatifs. Laissons ces électrolytes être les suivants :

---

[1]) Evidemment, on a omis, dans les calculs, l'activité de l'eau, insignifiante en comparaison de celle des autres électrolytes, renfermés dans une solution saline. Si du potassium est mis en présence de l'eau, elle ne concourt avec aucune autre électrolyte, et ainsi l'influence de la petite activité ne se fait pas voir.

$$
\begin{array}{cccccc}
I_1 J_1 & I_1 J_2 & I_1 J_3 & \cdots & I_1 J_{n-1} & I_1 J_n \\
I_2 J_1 & I_2 J_2 & I_2 J_3 & \cdots & I_2 J_{n-1} & I_2 J_n \\
I_3 J_1 & I_3 J_2 & I_3 J_3 & \cdots & I_3 J_{n-1} & I_3 J_n \\
\vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\
I_{\nu-1} J_1 & I_{\nu-1} J_2 & I_{\nu-1} J_3 & \cdots & I_{\nu-1} J_{n-1} & I_{\nu-1} J_n \\
I_\nu J_1 & I_\nu J_2 & I_\nu J_3 & \cdots & I_\nu J_{n-1} & I_\nu J_n
\end{array}
$$

et leurs coëfficients d'activité les suivants

$$
\begin{array}{cccccc}
a_1^{(1)} & a_1^{(2)} & a_1^{(3)} & \cdots & a_1^{(n-1)} & a_1^{(n)} \\
a_2^{(1)} & a_2^{(2)} & a_2^{(3)} & \cdots & a_2^{(n-1)} & a_2^{(n)} \\
a_3^{(1)} & a_3^{(2)} & a_3^{(3)} & \cdots & a_3^{(n-1)} & a_3^{(n)} \\
\vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\
a_{\nu-1}^{(1)} & a_{\nu-1}^{(2)} & a_{\nu-1}^{(3)} & \cdots & a_{\nu-1}^{(n-1)} & a_{\nu-1}^{(n)} \\
a_\nu^{(1)} & a_\nu^{(2)} & a_\nu^{(3)} & \cdots & a_\nu^{(n-1)} & a_\nu^{(n)}
\end{array}
$$

De plus, laissons le nombre d'équivalents, renfermés dans la solution dès le commencement, être:

$$
\begin{array}{cccccc}
m_1^{(1)} & m_1^{(2)} & m_1^{(3)} & \cdots & m_1^{(n-1)} & m_1^{(n)} \\
m_2^{(1)} & m_2^{(2)} & m_2^{(3)} & \cdots & m_2^{(n-1)} & m_2^{(n)} \\
m_3^{(1)} & m_3^{(2)} & m_3^{(3)} & \cdots & m_3^{(n-1)} & m_3^{(n)} \\
\vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\
m_{\nu-1}^{(1)} & m_{\nu-1}^{(2)} & m_{\nu-1}^{(3)} & \cdots & m_{\nu-1}^{(n-1)} & m_{\nu-1}^{(n)} \\
m_\nu^{(1)} & m_\nu^{(2)} & m_\nu^{(3)} & \cdots & m_\nu^{(n-1)} & m_\nu^{(n)}
\end{array}
$$

et le nombre d'équivalents des mêmes électrolytes formés de nouveau à la fin de l'équilibre:

$$
\begin{array}{cccccc}
x_1^{(1)} & x_1^{(2)} & x_1^{(3)} & \cdots & x_1^{(n-1)} & x_1^{(n)} \\
x_2^{(1)} & x_2^{(2)} & x_3^{(3)} & \cdots & x_2^{(n-1)} & x_2^{(n)} \\
x_3^{(1)} & x_3^{(2)} & x_3^{(3)} & \cdots & x_3^{(n-1)} & x_3^{(n)} \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot \\
x_{\nu-1}^{(1)} & x_{\nu-1}^{(2)} & x_{\nu-1}^{(3)} & \cdots & x_{\nu-1}^{(n-1)} & x_{\nu-1}^{(n)} \\
x_{\nu}^{(1)} & x_{\nu}^{(2)} & x_{\nu}^{(3)} & \cdots & x_{\nu}^{(n=1)} & x_{\nu}^{(n)}
\end{array}
$$

De plus, nous appelons la quantité $a_p^{(q)}\left(m_p^{(q)} + x_p^{(q)}\right) = r_p^{(q)}$ **la masse active** de l'électrolyte $J_p J_q$, renfermée dans l'équilibre final. De la même manière qu'au paragraphe 6 ci-dessus, nous trouvons des équations analogues à l'équation (1) du paragraphe cité. Si nous avons le schème:

$$
\begin{array}{cccccc}
r_1^{(1)} & r_1^{(2)} & r_1^{(3)} & \cdots & r_1^{(n-1)} & r_1^{(n)} \\
r_2^{(1)} & r_2^{(2)} & r_2^{(3)} & \cdots & r_2^{(n-1)} & r_2^{(n)} \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot \\
r_{\nu-1}^{(1)} & r_{\nu-1}^{(2)} & r_{\nu-1}^{(3)} & \cdots & r_{\nu-1}^{(n-1)} & r_{\nu-1}^{(n)} \\
r_{\nu}^{(1)} & r_{\nu}^{(2)} & r_{\nu}^{(3)} & \cdots & r_{\nu}^{(n-1)} & r_{\nu}^{(n)}
\end{array}
$$

et posons:

$$\sum\sum r = \sum_{p=1}^{p=\nu}\sum_{q=1}^{q=n} r_p^{(q)}$$

$$\sum r^{(q)} = \sum_{p=1}^{p=\nu} r_p^{(q)}$$

et

$$\sum r_p = \sum_{q=1}^{q=n} r_p^{(q)}$$

ces équations mentionnées seront de la forme:

$$r_p^{(q)} \sum\sum r = \sum r_p \sum r^{(q)}$$

Cette formule se transforme en la suivante:

$$\frac{r_p^{(q)}}{\Sigma r^{(q)}} = \frac{\Sigma r_p}{\Sigma\Sigma r}$$

Par transformation cyclique nous trouvons les formules:

$$\frac{r_p^{(1)}}{\Sigma r^{(1)}} = \frac{r_p^{(2)}}{\Sigma r^{(2)}} = \ldots\ldots = \frac{r_p^{(n)}}{\Sigma r^{(n)}} = \frac{\Sigma r_p}{\Sigma\Sigma r}$$

De là on déduit des formules du type:

$$\frac{r_p^{(1)}}{r_p^{(2)}} = \frac{\Sigma r^{(1)}}{\Sigma r^{(2)}}$$

De la même manière, nous trouvons (par transformation cyclique):

$$\frac{r_1^{(1)}}{r_1^{(2)}} = \frac{r_2^{(1)}}{r_2^{(2)}} = \ldots\ldots\ldots = \frac{r_\nu^{(1)}}{r_\nu^{(2)}} = \frac{\Sigma r^{(1)}}{\Sigma r^{(2)}}$$

Et ensuite, nous sommes conduits aux équations finales suivantes:

$$\begin{array}{ccccccc}
\frac{r_1^{(1)}}{r_2^{(1)}} & = & \frac{r_1^{(2)}}{r_2^{(2)}} & = \ldots\ldots\ldots & = & \frac{r_1^{(n)}}{r_2^{(n)}} \\
\frac{r_2^{(1)}}{r_3^{(1)}} & = & \frac{r_2^{(2)}}{r_3^{(2)}} & = \ldots\ldots\ldots & = & \frac{r_2^{(n)}}{r_3^{(n)}} \\
. & = & . & = \ldots\ldots\ldots & = & . \\
. & = & . & = \ldots\ldots\ldots & = & . \\
\frac{r_{\nu-1}^{(1)}}{r_\nu^{(1)}} & = & \frac{r_{\nu-1}^{(2)}}{r_\nu^{(2)}} & = \ldots\ldots\ldots & = & \frac{r_{\nu-1}^{(n)}}{r_\nu^{(n)}}
\end{array} \qquad \text{(A)}$$

qui sont évidemment $(n-1)(\nu-1)$ équations indépendantes.

Mais il y a $n\nu$ quantités inconnues $x_p^{(q)}$, qui sont cherchées. Ainsi, il faut encore pour la solution complète du problème $n\nu-(n-1)(\nu-1)=n+\nu-1$ équations nouvelles. Ces équations ne sont pas difficiles à procurer. Observons, en effet, que la quantité (= nombre d'équivalents) d'un ione J_p ainsi que celle d'un ione J_q ne peut pas être altérée par les réactions. De là il suit que:

$$\Sigma x_p = 0 \text{ et } \Sigma x^{(q)} = 0. \qquad \text{(B)}$$

dans lesquels on peut varier p de 1 à ν et q de 1 à n. Ainsi, nous avons évidemment $n + \nu$ équations nouvelles. Mais comme il n'en fallait que $n + \nu - 1$, une des équations ci-dessus n'est pas indépendante. Cela se voit aisément de la manière suivante. Si l'on somme les équations $\Sigma x_p = 0$ entre elles et les équations $\Sigma x^{(q)} = 0$ entre elles, on trouve la même équation toutes les deux fois. Ainsi, si l'on connait $n + \nu - 1$ des équations ci-dessus, on peut en déduire l'équation restante. De sorte que seulement $n + \nu - 1$ de ces équations sont indépendantes.

Donc, nous avons toutes les équations nécessaires pour la solution du problème. L'équation générale du système A est de la forme

$$\frac{r_p^{(q)}}{r_{p1}^{(q)}} = \frac{r_p^{(q1)}}{r_{p1}^{(q1)}}$$

ou ce qui est le même

$$r_p^{(q)} \cdot r_{p1}^{(q1)} = r_p^{(q1)} \cdot r_{p1}^{(q)}.$$

Cette équation contient la proposition suivante:

32. *Quand l'équilibre s'est établi entre un nombre quelconque d'électrolytes, le produit des masses actives de deux électrolytes conjugués est égal au produit des masses actives de leurs deux électrolytes opposés, tout comme si les autres électrolytes ne seraient pas présents.*

Cette proposition extrêmement simple contient la solution du problème général: Si on mélange un nombre d'électrolytes quelconcque dans des proportions quelconcques, quelles réactions s'effectueront?

Par une discussion analogue à celle qui précède la proposition 24, on reconnait sans difficulté que:

33. *Les corps possédant les coëfficients d'activité les plus petits ont la plus grande probabilité d'être formés au dépens des corps opposés.*

§ 9. Applications du paragraphe précédent.

En réalité, le cas se présente le plus souvent que deux électrolytes, dont les quatre iones sont dissemblables, sont per-

mis de réagir l'un sur l'autre dans un dissolvant peu actif (le plus souvent: de l'eau). Nous allons en considérer quelques cas spéciaux importants:

1) Les deux électrolytes sont un acide très actif et le sel d'un acide moins actif. Supposons que les quantités soient, dès le commencement, n et 1 équivalents. Si donc, l'eau n'était pas présente, on aurait l'équation d'équilibre:

$$(n - x)(1 - x)\,\alpha\delta = x^2\beta\gamma. \qquad (2a)$$

Mais à cause de la présence de l'eau, les sels, dont les quantités seraient $1 - x$ et x, font un équilibre avec l'eau, leurs acides et leurs bases respectifs. Ainsi, de petites quantités en sont décomposées par l'eau, et les quantités $(1 - x)$ et x seront un peu diminuées, spécialement $(1 - x)$, le sel de l'acide moins actif. Laissons les quantités ainsi réduites être $\frac{1-x}{\chi}$ et $\frac{x}{\psi}$. De même, les quantités des acides réactifs $n - x$ et x seront un peu augmentées par ce procédé, spécialement la dernière. Laissons les quantités actuelles être $\lambda(n - x)$ et $\varrho \,.\, x$. Pourtant le calcul indique que le plus grand χ des quantités χ et ψ, ainsi que λ et ϱ, n'est pas un nombre notablement différent de 1 que si $\alpha\delta$ est excessivement grand en comparaison de $\beta\gamma$[1]. L'effet total de l'eau est de diminuer un peu le rapport entre ces deux nombres dans l'équation (2a), comme on peut voir sans difficulté. Posons pour plus de simplicité $\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma} \,.\, \frac{\psi \,.\, \lambda}{\varrho \,.\, \chi} = \frac{\alpha\delta}{\beta\gamma} \,.\, \tau$. Donc, nous avons prouvé que τ ne diffère pas sensiblement de l'unité, si $\beta\gamma$ est comparable en grandeur à $\alpha\delta$. Si au contraire, $\alpha\delta$ est excessivement plus grand que $\beta\gamma$, τ diffèrera de l'unité, mais $\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma} \,.\, \tau$ sera pourtant un nombre énormement grand; de sorte que dans l'équation actuelle

$$(n - x)(1 - x)\,\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma} \,.\, \tau = x^2$$

il faut supposer x à peu près égal à n ou à 1 (si $n > 1$). *Le rôle de l'eau consiste à entrâver un peu le procédé et peut, à voir en grand, être négligé*[2]. Nous sommes donc autorisé d'énoncer la proposition suivante:

[1]) Un examen superficiel du § 5 fait voir que les quantités ψ, λ et ϱ sont en effet insensiblement différentes de l'unité. Voir spécialement les exemples du paragraphe cité.

[2]) La même chose peut se dire de tout autre dissolvant, dont la *masse active* est très petite.

34. *Les acides plus actifs déplacent les acides moins actifs dans les solutions de leurs sels.*

Voilà la proposition qui, *valable pour les bases aussi* [1]), est trouvée dans le paragraphe 5 si bien concorder avec la réalité.

2) Les deux électrolytes sont deux sels fort peu décomposables par l'action de l'eau. Dans ce cas, les électrolytes opposés sont de la même nature [2]). Comme, maintenant, les coëfficients d'activité de ces sels ne diffèrent que très peu entre eux, il faut que dans l'équation

$$(n - x)(1 - x)\alpha\delta = x^2\beta\gamma$$

x ait une grandeur comparable à celle de $(n - x)$ ou $(1 - x)$. Ainsi, un »partage» sensible des bases entre les acides s'effectuera.

35. *Si deux sels, dont les quatre iones sont différents, sont dissous dans de l'eau (ou dans un autre dissolvant), les deux autres sels possibles se formeront à un degré tel que leurs quantités seront comparables aux quantités des sels primitifs, lorsque les quatre sels ne sont pas notablement décomposés par le dissolvant.*

Cette proposition fort souvent vérifiée, exprime une opinion généralement acceptée par les chimistes. (Voir aussi l'ouvrage cité de M. BERTHELOT.)

3) Si au contraire, l'un des quatre sels possibles est à un haut degré décomposable par le dissolvant (ce qui est le cas s'il est formé d'un acide faible et d'une base faible), mais non pas les autres [3]), laissons ledit sel être celui dont le coëfficient est β. Un équilibre s'établira donc entre ce sel, son acide, sa base et le dissolvant de telle manière que seulement une certaine fraction $\frac{x}{\varrho}$ reste comme sel dans l'équilibre de la quantité qui s'y trouverait si le sel ne serait pas décomposé. Ainsi, l'équation (2a) prendra la forme

$$(n - x)(1 - x)\alpha\delta = \frac{x^2}{\varrho}\beta\gamma.$$

---

[1]) La démonstration pour les bases se fait évidemment de la même manière.

[2]) Dans ce cas, c'est évident qu'on peut totalement négliger le dissolvant.

[3]) Qu'il faut supposer composés de la manière suivante: Le sel conjugué audit sel, d'un acide fort et d'une base forte; les deux sels opposés, l'un, d'une base forte et d'un acide faible, l'autre, d'une base faible et d'un acide fort.

Donc, x sera d'autant plus grand, que ϱ est plus grand ($\varrho > 1$), c'est-à-dire:

36. *Dans des solutions de deux sels, dont l'un est constitué d'un acide fort et d'une base faible, l'autre d'un acide faible et d'une base forte, »les acides forts s'unissent de préférence aux bases fortes, laissant les bases faibles aux acides faibles». Les sels des derniers sont naturellement en grande partie décomposés par le dissolvant.*

Cette proposition a été expérimentalement démontrée par M. BERTHELOT, dans l'ouvrage duquel le passage cité se retrouve [1]).

4) Si deux acides faibles concourent pour une même base, M. BERTHELOT croit avoir constaté qu'un partage sensible s'effectue. Selon ce qui vient d'être dit, ce cas doit être un cas spécial de 1), de sorte que si les acides sont à peu près également forts, un partage se fait; si au contraire, l'un d'eux est beaucoup plus fort, il s'empare de la partie de la base, incomparablement la plus grande. Aussi, l'ouvrage de M. BERTHELOT donne des exemples des deux cas. Ainsi, un partage se fait entre les acides cyanhydrique et borique, et le phénol du phénate de potassium est déplacé par de l'acide borique (l. c. p. 623).

§ 10. **Influence des sels acides.**

Les sels, dits acides, sont en général totalement décomposés par l'eau, d'une quantité assez grande [2]). Selon M. HITTORF, les phosphates acides seraient exceptionnels. Pourtant nous avons prouvé que le sel NaH_2PO_4 est en partie décomposé à de grandes dilutions. (Voir I § 19).

Les iones des sels acides sont d'une part le métal et de l'autre part le reste de la molécule. Si donc, on mêle de l'acide sulfurique avec du sulfate de sodium p. ex., une partie de $NaHSO_4$ se formera. Mais le $NaHSO_4$ se comportera comme un autre sel (ne donnera pas H comme ione). De sorte que la partie de l'acide sulfurique conténue dans le $NaHSO_4$ n'aura aucun effet, c'est-à-dire, elle sera totalement inactive (par complexité). Ainsi, il s'établira des équilibres qui ne concorderont pas avec ceux calculés d'après le coëfficient d'activité de H_2SO_4 donné ci-dessus. Ainsi, un équivalent d'un acide, qui forme

[1]) BERTHELOT: l. c. p. 712.
[2]) HITTORF: POGG. Ann. T. 106 p. 539 (1858).

des sels acides (tels que les acides sulfurique, oxalique etc.), ne peut pas (à peu près) complètement déplacer un équivalent d'un acide plus faible de son sel (comme le prétend la proposition 33). Des exemples de cette circonstance se retrouvent au paragraphe 5. Cela arrive aussitôt que la quantité de l'acide ajouté est trop petite pour le développement complet des sels acides possibles. Voilà le fait par lequel M. BERTHELOT se croit autorisé de nier l'importance de l'avidité, adoptée par M. THOMSEN. Si au contraire, cette limite est surpassée, le procédé se fera de la manière normale. Un grand nombre d'exemples de cette circonstance se retrouvent dans l'ouvrage cité de M. BERTHELOT, (voir: l. c. p. 219).

Le calcul des quantités relatives des électrolytes renfermés dans un équilibre, où se trouvent des sels acides, se fait de la manière indiquée ci-dessus. Seulement, il faut observer que, si l'acide est τ-basique et qu'un sel acide se forme dans lequel ς atomes H de l'acide sont remplacés par un radical métallique, il se perd, pour chaque équivalent de sel acide formé, $\frac{\tau}{\varsigma}$-équivalents de l'acide. L'équation (2) aura donc la forme:

$$(1 - x)\,(n - \frac{\tau}{\varsigma} x)\,\alpha\delta = (q + x)(p + x)\beta\gamma,$$

où n est le nombre d'équivalents, ajoutés dès le commencement, de l'acide, et 1, p et q sont les les quantités analogues appartenant à la base, à l'eau et au sel. S'il se forme simultanément plusieurs sels (acides et neutres), le calcul sera plus compliqué, ce qui se voit le plus nettement à l'aide d'un exemple. Ainsi, supposé que l'on ait, dès le commencement, du H_2SO_4 et du KCl, il se formera du $KHSO_4$, du K_2SO_4 et du HCl. Si les nombres des équivalents de H_2SO_4 et de KCl sont n et 1 resp., et qu'il se forme x équivalents de K_2SO_4 et y équivalents de $KHSO_4$, l'équation (2a) prendra la forme:

$$(1 - x - y)(n - x - 2y)\alpha\delta = (x\beta + y\beta_1)\,(x + y)\gamma.,$$

où les α β β_1 γ et δ sont les coëfficients d'activité des KCl $\frac{1}{2}K_2SO_4$ $KHSO_4$ HCl et $\frac{1}{2}H_2SO_4$. Entre les x et y, il y a une relation, qui est aussi une fonction des quantités présentes à l'équilibre des acides libres, du sel neutre et du dissolvant; relation dont il reste encore à déterminer la forme par des méthodes expérimentales.

§ 11. Equilibre des systèmes hétérogènes.

Les propositions que nous venons de déduire peuvent s'appliquer sans plus de façons aux systèmes homogènes, c'est-à-dire à de tels systèmes d'électrolytes où ceux-ci sont uniformement mêlés entre eux. Au contraire, si un système est hétérogène, de manière que l'un des électrolytes (on quelques-uns) soit séparé de la solution soit sous forme solide, soit sous forme gazeuse, ces électrolytes ne peuvent agir sur l'équilibre. Ainsi, nous participons aux idées de BERTHOLLET, que »les corps ne réagissent l'un sur l'autre que quand leurs particules les plus petites sont en contact intime», c'est-à-dire qu'il faut pour la réaction que les corps soient dissous dans un même milieu. Ici, nous allons citer un passage de WILLIAMSON [1]), qui lui aussi adhéra complètement aux idées de BERTHOLLET. »Supposons que nous mélangions de l'acide chlorhydrique avec du sulfate d'argent, dissous dans de l'eau, il se fera au premier moment un partage de la base entre les acides, de manière que les quatre composés SO_4H_2, SO_4Ag_2, ClH el $ClAg$ se forment. Donc, il est évident que *le dernier composé, en vertu de son insolubilité dans de l'eau, se séparera de la sphère des réactions, limitée par la solubilité.* Les trois composés, restant dans la solution, continueront d'échanger leurs parties constituantes et occasionneront une formation de nouvelles quantités de $ClAg$, jusqu'à ce que toutes les parties continues dans la solution se soient unies en ce composé, dont une très petite partie seulement reste dissoute dans la sphère des réactions».

Maintenant, abstraction faite de l'activité du dissolvant, ce qui dans les cas ordinaires, peut se faire sans trop d'écart de la réalité, admettons que, de quatre corps formant un équilibre, savoir I_1J_1, I_1J_2, I_2J_1 et I_2J_2 (dont les coëfficients d'activité sont α, β, γ et δ), un est peu soluble (I_2J_2 par ex.). Dans ce cas, une quantité donnée k seulement est dissoute dans le liquide selon des lois bien connues. S'il se forme de nouveau une certaine quantité de I_2J_2, k restera pourtant constant, vu qu'une quantité, égale à celle qui vient de se former, se précipite. De même, si une certaine quantité de I_2J_2 disparaît de la solution, une quantité, égale à celle qui vient de disparaître du précipité

[1]) WILLIAMSON. Ann. de Ch. et Pharm. T. 77, p. 37 (1851).

I_2J_2, sera dissoute. (S'il n'y aurait pas de précipité au fond du liquide, le système ne serait pas hétérogène). Ainsi, si nous avons, dès le commencement, mêlé la quantité 1 de I_1J_1 (toujours en nombre d'équivalents) avec une quantité quelconque de I_2J_2, l'équation (2a) aura la forme

$$(1 - x)\,\alpha\,.\,k\delta = x^2\beta\gamma,$$

où x est le nombre d'équivalents formés de I_1J_2 et de I_2J_1 (tous les deux supposés solubles). A cause de l'insignifiance de k) I_2J_2 étant peu soluble), il faut que x soit très petit (si $\beta\gamma$ est comparable en grandeur à $\alpha\delta$).

Exactement de la même manière, la déduction peut se faire, si I_2J_2 se sépare de l'autre système sous forme gazeuse. Dans ce cas-ci, I_2J_2 peut même disparaître totalement, si on l'écarte continuellement de la surface du liquide. Donc, $k = 0$ et en conséquence aussi $x = 0$ (car β et γ sont supposés différer de zéro). Ainsi, nous avons donné une déduction analytique des lois de BERTHOLLET:

37. *Si des quatre corps I_1J_1, I_1J_2, I_2J_1 et I_2J_2, l'un I_2J_2 a de telles propriétés physiques qu'il se sépare à la plus grande partie ou totalement de l'équilibre, il se forme de préférence ou exclusivement le corps I_2J_2 et le corps conjugué I_1J_1, et les corps opposés à un degré insignifiant ou nul.*

Ce sont de telles idées qui, en dépit de la thermochimie »font encore lois [1]) dans la science», par ce qu'elles ont été vérifiées dans un nombre énorme de cas.

Si quelqu'un autre corps serait peu soluble dans le dissolvant et se trouverait comme précipité, de sorte que le système serait hétérogène à l'égard de ce corps aussi, il faudrait évidemment admettre la masse active de ce corps égale à $k^1.\,\alpha$ ($\alpha =$ coëfficient d'activité), où k^1 est une constante analogue à k.

De même, il faut, dans les équations du paragraphe 8, remplacer les $m_p^{(q)} + x_p^{(q)}$ par des constantes $k_p^{(q)}$, si le système en question est hétérogène à l'égard du corps I_pJ_q.

§ 12. Conséquences de la variation du coëfficient d'activité dans les équilibres homogènes.

Il est clair que, puisque nous avons prétendu le coëfficient d'activité égal à la conductibilité moléculaire (ce qui pourtant

[1]) Voir: BERTHELOT: l. c. p. 658.

n'est qu'une approximation provisoirement nécessaire), il faut que ces deux quantités soient soumises aux mêmes variations. Quant aux variations de celle-ci, elles sont examinées à l'égard de la température et à l'égard de l'atténuation. Concernant la variation à l'égard de la pression, il n'y a aucune recherche publiée sur ce sujet; mais, il semble extrêmement probable que cette variation de la conductibilité soit insignifiante. Cela admis, il faut aussi que:

38. *L'équilibre d'un système homogène ne varie pas avec la pression.*

A cette proposition, les données de M. BUNSEN [1]) et de M. BERTHELOT [2]) sont entièrement conformes.

Au contraire, le coëfficient d'activité (la conductibilité moléculaire) s'altère beaucoup avec la température [3]). Néanmoins, si l'on ne considère que des solutions assez diluées, le cas sera relativement simple. La conductibilité croît dans une proportion à peu près identique pour tous les sels (environ 2 pour cent par degré). De la même manière, se comportent les bases entre elles (1,9 pour cent par degré) et les acides monobasiques HCl, HBr, HJ, $HAzO_3$ et CH_3COOH entre eux (accroissement environ 1,6 pour cent par degré C.) mais non le H_2SO_4 et le H_3PO_4 (les chiffres correspondants desquels sont 1,2 et 1,0).

Supposons, maintenant, un équilibre entre deux acides [4]) et deux sels, ou entre deux bases et deux sels, ou enfin entre quatre sels, les hydrates seront toujours des corps opposés. Ainsi, abstraction faite de l'influence de l'eau, l'équilibre ne sera pas altéré par l'élévation de la température, car à t°C. l'équation (2a) aura pris la forme:

$$(1 - x)\alpha(1 + k_1 t)(n - x)\delta(1 + k_4 t) = x^2\beta(1 + k_2 t)\gamma(1 + k_3 t)$$

où les k sont les coëfficients de température des électrolytes. Mais comme α et β appartiement tous les deux ou à deux acides, ou à deux bases, ou enfin à deux sels, renfermés dans une solution atténuée, k_1 est égal à k_2. De même k_3 et k_4 sont égaux comme appartenant à deux sels. Ainsi, l'équation écrite ci-dessus est sensiblement égale à toutes les températures et:

---

[1]) BUNSEN. Ann. d. Ch. et Pharm. T. 65 p. 81 (1848).
[2]) BERTHELOT l. c. p. 76.
[3]) Voir: KOHLRAUSCH, WIED. Ann. T. 6 (1879) et la première partie de cet ouvrage.
[4]) Exceptés le H_2SO_4 et le H_3PO_4.

39. *Les quantités relatives de quatre corps tels que les mentionnés, renfermés dans un équilibre, ne varient que très peu avec la température.*

Cette proposition a été vérifiée par M. OSTWALD entre 20° C. et 100° C., pour l'équilibre de l'acide chlorhydrique, de l'acide azotique et des deux sels de ces acides et d'une même base. De même, il a montré que ces deux acides ont la même force entre les mêmes températures en les laissant agir sur de l'oxalate de calcium [1]).

M. OSTWALD a aussi [1]) déterminé les nommés »coëfficients d'affinité relative» de divers acides à l'égard de la même base. Il laissa deux acides différents réagir simultanément sur une certaine base (comme p. ex. KOH, MgO etc.). Les acides employés sont HCl, $HAzO_3$ et H_2SO_4. Le »coëfficient d'affinité relative» exprime le rapport entre les fractions de la base, dont les deux acides se sont emparés. Si on mêle $KAzO_3$ avec HCl (de chacun, un équivalent), il se formera x équivalents de KCl et x équivalents de $HAzO_3$, et il restera $(1-x)$ équivalents de chacun de $KAzO_3$ et de HCl. Si les coëfficients d'activité sont β, γ, α et δ respectifs, le x sera donné par l'équation (2 a)

$$(1-x)^2 \alpha\delta = x^2\beta\gamma$$

et le »coëfficient d'affinité relative» k de $HCl : HAzO_3$ sera

$$k = \frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}}.$$

Si au lieu de $KAzO_3$, on prend $NaAzO_3$, les γ et δ conserveront leurs valeurs dans l'équation citée, mais α et β auront changé leurs valeurs en α_1 et β_1. Donc, si $\frac{\alpha_1}{\beta_1}$ est égal à $\frac{\alpha}{\beta}$, k restera aussi le même, c'est-à-dire, le »coëfficient d'affinité relative» aura gardé la même valeur, soit que l'on ait employé comme base de la potasse ou de la soude. Mais, si $\frac{\alpha_1}{\beta_1}$ n'est pas égal à $\frac{\alpha}{\beta}$, k aura aussi changé de valeur.

S'il y a une formation de sels acides, il faut calculer le coëfficient d'affinité relative d'après une modification de la

---

[1]) OSTWALD: Journal für praktische Chemie. T. 16 p. 385 (1877). Probablement, c'est la même raison par laquelle l'équilibre, établi à la formation des éthers, ne varie que très peu avec la température (BERTHELOT l. c. p. 74).

formule 2a, modification donnée dans le paragraphe 10. Cependant, comme la relation par laquelle les quantités de sel neutre (x) et de sel acide (y) sont liées l'une à l'autre, n'est pas bien connue et comme il est nécessaire de connaître cette relation pour le calcul, il est en général impossible de vérifier en ce cas la théorie par l'expérience. Pourtant. d'après les chiffres du paragraphe 5, on peut soupçonner que ce coëfficient des acides $HNO_3 : H_2SO_4$ et $HCl : H_2SO_4$ doit être plus petit, si l'on emploie du ZnO ou du MgO comme base, que si l'on emploie du KOH ou du $NaOH$, ce qui concorde aussi avec les expériences. Du reste par ce que le coëfficient d'activité d'un sel de l'acide azotique est à peu près le même que celui du sel analogue de l'acide chlorhydrique, ce qui est valable pour les acides[1]) eux-mêmes, le coëfficient d'affinité relative de ces acides doit être à peu près égal à l'unité et ne varier que très peu, si l'on varie la base sur laquelle ils sont permis d'agir; ce que l'on voit aussi d'après le tableau ci-dessous pris d'un mémoire de M. Ostwald[2]).

Tableau du coëfficient d'affinité relative des acides sulfurique azotique et chlorhydrique.

	$2HAzO_3 : H_2SO_4$	$2HCl : H_2SO_4$	$HCl : HAzO_3$
K	2,00	1,94	0,97
Na	2,00	1,92	0,96
NH_3	1,88	1,81	0,96
Mg	1,76	1,74	0,99
Zn	1,61	1,53	0,95
Cu	1,44	1,40	0,97

En un mot, nous croyons avoir vérifié par l'expérience la règle suivante, déduite de la théorie présente:

40. *Si un acide HR réagit sur le sel MR_1 et si α et β sont les coëfficients d'activité des sels MR_1 et MR, le »coëfficient d'affinité relative» entre les acides HR et HR_1 varie à peu près proportionnellement à la racine carrée du quotient $\frac{\alpha}{\beta}$.*

---

[1]) Voir Kohlrausch, Wied. Ann. T. 6, tab. XII (1879) et § 5 ci-dessus.

[2]) Ostwald: Journal für praktische Chemie. T. 16 p. 417 (1877).

Dans la partie précédente (I § 13), nous avons signalé que les conductibilités moléculaires des divers sels s'approchent les unes des autres, de manière qu'elles semblent, à une atténuation extrêmement grande, s'avancer vers une limite commune. Il s'ensuit que le quotient $\frac{\alpha}{\beta}$ se rapproche de plus en plus de l'unité, et de même, que les différentes valeurs de $\frac{\alpha}{\beta}$ deviennent de plus en plus égales.

Voilà pourquoi *le »coëfficient d'affinité relative» k devient de plus en plus constant si la dilution augmente*, relation que M. OSTWALD (l. c.) a cru apercevoir déjà à des dilutions moins énormes.

Pourtant, dans ces circonstances, il faut tenir compte d'un autre phénomène. Les coëfficients d'activité des acides se rapprochent de plus en plus les uns des autres pour une dilution allant en grandissant. (Cela peut aussi se dire des bases).

41. *Par cette raison les »coëfficients d'affinité relative» des acides se rapprocheront de plus en plus de l'unité, si l'on augmente la dilution.*

Car si α se rapproche de β, et γ, de δ, k avancera aussi vers l'unité d'après la formule donnée. Aussi, à ce sujet, M. OSTWALD[1]) a effectué quelques mesures, qui confirment la justesse de la proposition citée. Ses recherches sur la grandeur du coëfficient d'affinité relative de H_2SO_4 indiquent qu'à des atténuations très grandes, ce coëfficient est »à peu près égal à celui de l'acide azotique, au moins il monte à 0,9» (celui de $HAzO_3$ étant 1), lorsque au contraire, à des dilutions médiocres, ce coëfficient est égal à 0,5 ou moindre encore. Il dit n'avoir pu effectuer de mesures précises. La raison probable de cette difficulté est à chercher dans la variation, avec l'atténuation, du coëfficient à déterminer, ainsi que dans la circonstance que les mesures auxquelles il attribue la plus grande valeur, c'est-à-dire, celles à une dilution extrême, sont très difficiles à exécuter.

M. OSTWALD[2]) a démontré la propriété analogue des bases, en admettant l'invariabilité du coëfficient d'affinité relative k des acides à de grandes dilutions. En effet, on peut

---

[1]) OSTWALD: Journ. für prakt. Chemie. T. 23 pp. 517—36 (1881).
[2]) OSTWALD l. c.

donner la même démonstration pour les bases que pour les sels, car pour elles aussi l'équation de k donnée ci-dessus est valable, de sorte que si $\frac{\alpha}{\beta}$ ne s'altère pas par la variation de l'acide, employé aux mesures, k aussi est invariable au même égard.

De même, on pourrait démontrer que les »coëfficients d'affinité relative» des diverses bases s'approchent les uns des autres à de grandes dilutions. Quelques expériences sur ce sujet ne semblent pas avoir été exécutées.

A l'invariabilité du dit coëfficient des acides et des bases, si l'on fait varier la substance à partager, M. OSTWALD ajoute une grande importance. Toutefois, celle-ci semble diminuer considérablement, si l'on fait l'observation suivante. Les bases et les acides faibles sont caractérisés par ceci que leurs exposants de dilution sont très petits. Cela veut dire que, même à de grandes atténuations, les coëfficients d'activité (les conductibilités moléculaires) augmentent très rapidement avec la dilution. Si donc, on détermine leurs »affinités relatives» à l'égard d'une base forte ou d'un acide fort, dont les coëfficients d'activité ne varient que très peu avec l'atténuation, on aura à une petite dilution

$$k = \sqrt{\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}}$$

à une dilution plus grande

$$k = \sqrt{\frac{\alpha_1\delta_1}{\beta_1\gamma_1}}$$

où δ et δ_1, sont les coëfficients d'activité de la base ou de l'acide faible γ et γ_1, de même que β et β_1, et α et α_1 sont les quantités analogues de la base forte ou de l'acide fort, ainsi que des deux sels, le tout à deux températures différentes. Mais de ces quantités, les α et α_1, ainsi que β et β_1, γ et γ_1 ne diffèrent que très peu l'un de l'autre, lorsque au contraire δ_1 est très supérieur à δ. Ainsi, il faut que k_1 soit plus grand que k ou:

42. *Les affinités relatives des acides et des bases faibles (comparés à un acide fort ou à une base forte) augmentent considérablement, si la dilution va en grandissant.*

Voilà la raison de ne pas attribuer à ces »coëfficients d'affinité relative» ou »avidités», comme M. THOMSEN les nomme, une trop grande importance. En les croyant constants, on semble avoir incliné fortement à les considérer comme des nombres fondamentaux. Aussi, les déterminations des divers auteurs ne concordent pas bien les unes avec les autres (on a employé des substances différentes au partage), vu que la quantité libre du corps examiné a été très variable (calculée en pour cent de la solution totale).

43. *Comme les coëfficients d'activité des acides différents varient un peu inégalement avec la température, l'affinité relative de deux acides tels doit aussi varier avec la température.*

Ainsi, le coëfficient d'activité de l'acide sulfurique augmente plus lentement que celui des acides monobasiques (entre autres les HCl et $HAzO_3$), d'où il résulte évidemment que l'affinité de H_2SO_4, comparée à celle de HCl ou à celle de $HAzO_3$, diminuera si la température croît. Nous donnerons un calcul approximatif (le seul que l'on puisse produire) du phénomène. Le coëfficient de température de la conductibilité du HCl (ou $HAzO_3$), surpassant de 0,4 % environ celui de H_2SO_4 à 20° C., le k, qui est proportionnel à la racine carrée de la conductibilité, variera d'environ 0,2 % par degré C. à cette température. La valeur du coëfficient de température, valable pour l'acide sulfurique, étant encore moindre à des températures plus élevées[1]), on doit s'attendre à ce que l'affinité relative du H_2SO_4 diminue encore plus fortement à des températures plus hautes. L'expérience concorde avec les raisonnements ci-dessus aussi bien que l'on puisse le demander[2]). M. OSTWALD a trouvé les chiffres suivants de l'affinité relative du H_2SO_4 à HCl à des températures différentes:

à 0° C.	$k = 1:1{,}90$.
20°	$1:2{,}00$.
40°	$1:2{,}02$.
60°	$1:2{,}37$.

Entre 0° et 40°, k varie d'environ 0,15 % par degré, lorsque la valeur approximative calculée est 0,2 %; à des tem-

[1]) Voir I § 14.

[2]) On doit observer que, dans ce cas-ci aussi, la formation de sels acides a une influence perturbatrice, et que les chiffres n'ont pas de grande exactitude.

pératures plus hautes, la variation est encore plus grande, comme le calcul l'indique.

Au contraire, l'affinité relative du $HAzO_3$ au HCl est à peu près constante (elle varie entre 1 : 1,00 et 1 : 1,02 entre 0° C. et 60°), en vertu de l'égalité de leurs coëfficients de température (de la conductibilité).

Une grande partie des observations mentionnées ci-dessus (celles qui ont égard au H_2SO_4) ont été déclarées par M. OSTWALD par la formation de sels acides à des dilutions médiocres. Nous ne voulons pas nier que cette cause ne soit aussi coopérante. Nous avons déjà, au § 10, montré qu'une diminution du coëfficient d'activité en est une conséquence. Il s'ensuit que l'affinité relative k aussi doit être diminuée par la formation de sels acides. Pourtant, il semble difficile d'expliquer de cette manière-là la diminution de l'affinité relative du H_2SO_4 par l'augmentation de la température. Il semble bien plus juste d'admettre l'explication donnée ci-dessus.

Enfin, nous allons considérer les phénomènes qui doivent se passer dans une solution saline, si la température s'élève. Pour cela, il faut observer que *le coëfficient de température d'une solution hydratique concentrée est beaucoup plus grand que celui d'une solution hydratique atténuée.* Ainsi, d'après M. KOHLRAUSCH [1]), les coëfficients des solutions diverses sont les suivants:

Acide sulfurique:	concentration	99,4	%	coëff.	de	temp.	0,0426
» »	»	7,73	»	»	»	»	0,0121
Acide phosphorique:	»	87,1	»	»	»	»	0,0374
» »	»	4,92	»	»	»	»	0,0099
Acide tartrique:	»	49,53	»	»	»	»	0,0263
» »	»	4,95	»	»	»	»	0,0186
Acide acétique:	»	76,4	»	»	»	»	0,0210
» »	»	5	»	»	»	»	0,0163
Potasse caustique:	»	41,7	»	»	»	»	0,0282
» »	»	4,19	»	»	»	»	0,0188
Soude »	»	42,72	»	»	»	»	0,0710
» »	»	2,61	»	»	»	»	0,0195
Solution ammoniacale:	»	16,15	»	»	»	»	0,0303
» »	»	0,1	»	»	»	»	0,0247

[1]) KOHLRAUSCH: POGG. Ann. T. 159 p. 233 et WIED. Ann. T. 6 p. 1. (1876 et 1879).

Comme cette règle est sans exception connue, il nous semble permis d'attribuer à l'eau, qui est aussi un hydrate, un coëfficient surpassant de beaucoup les coëfficients à peu près egaux entre eux des hydrates atténués [1]). De même, le coëfficient d'une solution saline est sensiblement supérieur à celui d'un hydrate. Si donc, nous avons les équations de l'équilibre d'une solution saline à deux températures différentes savoir:

$$(p + x)x \,.\, \alpha\delta = (1 - x)^2\gamma\beta$$
$$(p + xx) \,.\, \alpha\delta(1 + k_1 t)(1 + k_4 t) = (1 - x)^2\gamma\beta(1 + k_3 t)(1 + k_2 t)$$

où les $(p + x)\alpha$, $x\delta$,$(1 - x)\gamma$ et $(1 - x)\beta$ sont les masses actives de l'eau, du sel, de l'acide et de la base, et k_1, k_2, k_3 et k_4 sont les coëfficients de température de α, β, γ et δ. D'après ce qui vient d'être dit, k_1 et k_4 sont plus grands que k_2 et k_3. Ainsi, il faut que le $(1 - x)$ déduit de l'équation première soit inférieur à celui déduit de la seconde. Mais $(1 - x)$ signifie la quantité de sel décomposé. Nous avons donc démontré la proposition importante suivante:

44. *La quantité de sel décomposé dans une solution est augmentée, si la température de la solution s'élève.*

Ce qui vient d'être dit des solutions aqueuses, peut naturellement aussi se dire des solutions en des dissolvants électrolytiques (selon la loi de HITTORF. Voir: § 4). Autrefois, on a cru pouvoir déduire cette loi capitale par l'hypothèse d'une certaine désagrégation des molécules salines. Certes, la physique fait voir qu'à des températures élevées, selon toute probabilité, les mouvements des molécules salines, ainsi que les mouvements des constituants de la molécule, sont plus vifs qu'à des températures plus basses. Mais cela ne peut pas du tout indiquer la raison pourquoi l'eau attaque les sels plus fortement dans ces cas-là qu'à des températures moins élevées. On masque souvent les difficultés en disant que l'échauffement (ainsi que la dilution) apporte à la solution une énergie étrangère, contraire aux réac-

---

[1]) Cette conclusion est à un certain degré corroborée par les chiffres trouvés par MM. AYRTON et PERRY et cités par MM. JAMIN et BOUTY dans leur Cours de Physique 3:e éd. T. IV fasc. 1 p. 109. Selon ces chiffres, le coëfficient d'activité de l'eau augmente avec la température dans un rapport surpassant de beaucoup celui de tous les autres corps examinés. Malheureusement nous n'avons pas eu l'occasion de voir le mémoire original (dans les Proceedings of the Physical Society of London II, 178 (1877), de sorte qu'il nous semble trop hardi d'en tirer des arguments concluants.

tions chimiques. Mais quelle est donc la portée des lois chimiques, si elles peuvent être anullées par des causes qui ne disparaissent jamais complètement et dont on ne sait pas calculer l'effet?

La loi donnée ci-dessus est si généralement adoptée et vérifiée dans une foule de cas tellement énorme qu'il n'est point du tout nécessaire d'en citer quelques-uns.

§ 13. Conséquences de la variation du coëfficient d'activité et de la solubilité dans des équilibres hétérogènes.

L'influence de la variation du coëfficient d'activité a une grandeur beaucoup plus considérable pour les équilibres hétérogènes que pour les équilibres homogènes. Dans ce cas-là, l'équation (2a) prend la forme:

$$(1 - x)\alpha \,.\, k \,.\, \delta = x^2\beta\gamma,$$

où k est la quantité dissoute dans le liquide d'un corps peu soluble ou gazeux, $(1 - x)$ est la quantité de son corps conjugué, et x les quantités dissoutes des corps opposés. Les coëfficients d'activité sont δ, α, β et γ resp.

Nous examinerons, en premier lieu, l'influence de la pression. Si le corps dont la masse est k est un solide, on peut admettre, ce qui a une probabilité considérable, que ni les conductibilités moléculaires α, β, γ et δ, ni la constante k, proportionelle à la solubilité du solide, soient altérées par la variation de la pression. Ainsi, x conservera sa valeur indépendante de la pression.

45. *Un équilibre hétérogène à l'égard d'un solide est indépendant de la pression* (exercée sur la surface de la solution).

Cette proposition est en pleine concordance avec la réalité selon les recherches de M. Bunsen [1]).

Si au contraire, le corps dont la masse dissoute est k, est un gaz, k sera approximativement proportionnel à la pression du gaz en question sur la surface du dissolvant. Donc, si cette pression est nulle, x sera aussi égal à zéro (car k est nul dans l'équation ci-dessus). Ce cas est réalisé, si on laisse le gaz s'échapper de la surface du dissolvant à mesure qu'il se déve-

[1]) Bunsen: Annalen der Chemie und Pharmacie. T. 65 p. 81 (1848).

loppe. *Si la pression augmente, k augmentera aussi. Par cette raison, les corps opposés* (dont les masses actives sont $x\beta$ et $x\gamma$) *augmenteront et le corps conjugué diminuera.* Un tel phénomène a été observé dans un grand nombre de cas. Si par exemple, l'un des corps opposés est aussi un gaz (comme le cas est lorsque le H_2S réagit sur un carbonate alcalin) on aura l'équation:

$$(1 - x)\alpha \,.\, k\delta = k_1\beta \,.\, x\gamma.$$

En donnant à la pression du H_2S une valeur sensible et en écartant l'acide carbonique, qui se dégage, on arrivera enfin au résultat que le k_1 est nul. Mais comme ni le k ni les α, β, γ et δ sont nuls, il arrivera aussi que $1 - x$ est nul, c'est-à-dire, que tout le carbonate sera transformé en sulfure. *Vice versa* en laissant à k_1 une valeur sensible et en éliminant le H_2S, on pourra déplacer l'acide hydro-sulfurique d'un sulfure alcalin par de l'acide carbonique.

Pourtant, la quantité du gaz dissous est, dans la plupart des cas, assez petite en comparaison des quantités dissoutes des corps solubles. Dans ce cas, x, c'est-à-dire, les quantités des corps opposés seront aussi assez insignifiantes, de sorte que l'influence du gaz sur l'équilibre n'est pas notable. Ainsi, on ne peut pas, en général, observer les changements de l'équilibre produits par la présence du gaz, si la quantité dissoute d'un des corps opposés n'est pas assez petite. Cela se réalise si ce corps est ou gazeux ou très peu soluble dans le liquide [1]). Ce cas-là a déjà été traité. Mais aussi dans le second cas, on pourra voir l'influence du gaz, car les produits de sa présence se précipiteront et disparaîtront ainsi de l'équilibre. Les précipitations des sels métalliques par de l'acide hydro-sulfurique en sont des exemples bien connus.

Une influence à peu près analogue à celle de la pression est exercée par la température, si le corps, à l'égard duquel le système est hétérogène, est solide. La solubilité de ce corps est, comme on le sait, très considérablement augmentée par l'échauffement. Ainsi, la valeur de k dans l'équation (2) croît. Il s'ensuit que x, c'est-à-dire, la quantité des corps opposés aug-

---

[1]) MM. GULDBERG et WAAGE ont trouvé que »la masse active d'un corps solide (= peu soluble) est très petite» (Voir: Sur les affinités chimiques, Christiania 1867), ce qui est évident sans aucune hypothèse, si l'on accepte la théorie traitée dans l'ouvrage présent.

mente aussi, tandis que la quantité $(1 - x)$ du corps conjugué diminue. Cette conclusion est vérifiée par toutes les expériences sur ce sujet. On en trouve de nombreux exemples spécialement dans les ouvrages de M. OSTWALD, qui a étudié les phénomènes accompagnant la dissolution de quelques oxalates (CaC_2O_4 ou ZnC_2O_4) par un acide. M. OSTWALD [1]) exprime ladite conclusion de cette manière:

46. »*L'influence de la température sur les quantités dissoutes par un même acide à dilution constante se présente toujours comme une augmentation de cette quantité.*»

Une autre méthode d'accroître la quantité dissoute k du corps peu soluble est d'agrandir le volume de la solution (c'est-à-dire d'ajouter du dissolvant). Dans ce cas, on augmente aussi β et γ, ainsi que α. De même, la solubilité peut être diminuée par la diminution de la concentration, comme nous le verrons bientôt. Pourtant, dans la plupart des cas, ces influences perturbatrices ne pourront pas compenser l'agrandissement du k par l'augmentation du volume. Ainsi,

47. *Une augmentation du dissolvant fait croître les corps opposés, et diminuer le corps conjugué du solide, à l'égard duquel le système est hétérogène* (si les influences perturbatrices ne sont pas trop grandes) [1]).

Maintenant, nous allons rechercher ces causes perturbatrices. Il faut que toute chose qui altère la solubilité du corps, à l'égard duquel le système est hétérogène, altère aussi les quantités des trois autres corps. Comme on le sait bien, il n'est pas rare qu'un sel se dissout en plus grande quantité dans une solution saline, que dans de l'eau pure. Ainsi, M. WURTZ [2]) dit: »Une solution saturée d'un sel peut généralement dissoudre une certaine quantité d'un sel tout différent, et alors elle devient apte à se charger d'une quantité supplémentaire du premier sel». Si donc, les deux sels ont tous les iones inégaux, on pourra peut-être admettre que le phénomène cité soit causé par une décomposition double, mais une telle opinion sera impossible si les sels sont »d'une même base ou d'un même acide. Dans ce cas, qui, semble-t-il, devrait être fort simple, il peut se faire, au contraire, que la solubilité des substances soit accrue, ou bien que

---

[1]) OSTWALD: Journal für praktische Chemie T. 23, p. 517 et T. 24 p. 486 (1881).

[2]) WURTZ: Dictionnaire de chimie pure et appliquée. T. II, 2, p. 1545, Art. »Solution» (Paris 1876).

celle d'une seule d'entre elles soit augmentée, ou enfin que celles de toutes les deux soient diminuées. Cela résulte d'expériences nombreuses». M. OSTWALD raconte aussi [1]) que des expériences exécutées par lui indiquent une solubilité de l'oxalate de calcium dans de l'eau pure, solubilité qui augmente par l'addition des sels $KAzO_3$, $NaCl$ etc. à l'eau dissolvante. De même, la présence de $CaCl_2$ et de HCl augmentera probablement la solubilité du CaC_2O_4, (sel sur lequel M. OSTWALD a fait des expériences). Maintenant, si la quantité dissoute (k) du CaC_2O_4 augmente, *les corps opposés augmenteront* et le corps conjugué diminuera. Ainsi, nous voyons que la solubilité de l'oxalate diminuera par la réduction de la concentration des trois autres corps HCl, $CaCl_2$ et $(COOH)_2$, diminution de solubilité qui pourra compenser l'augmentation de la quantité dissoute par l'addition de l'eau.

Il faut aussi observer que, dans le cas précédent, les sels neutres ajoutés ($KAzO_3$, $NaCl$ etc.) entrent dans des équilibres avec l'acide oxalique et l'acide dissolvant (HCl), par où il se forme des quantités d'oxalate (de K ou de Na etc.) à peu près proportionnelles à la quantité de sel neutre ajouté. Mais ces quantités d'oxalate donnent à l'analyse le même résultat que si une certaine quantité d'acide oxalique était dissoute. Ainsi, l'addition de sels fera en tout augmenter la quantité d'acide oxalique dissous. Cela pourra suffire pour expliquer les résultats obtenus par M. OSTWALD, selon lesquels l'acide chlorhydrique dissout une plus grande quantité d'acide oxalique, si l'on y ajoute du chlorure de sodium, résultats probablement inexplicables par la théorie de MM. GULDBERG et WAAGE. A ce qui vient d'être dit, s'attache l'explication d'un phénomène contraire à la théorie de MM. GULDBERG et WAAGE. M. OSTWALD [2]) a donné un récit très important de ce phénomène. Si en présence de $CaCl_2$, on laisse une constante quantité de HCl réagir sur de l'oxalate de calcium, il se forme aussi de l'acide oxalique libre, et entre ces quatre corps un équilibre s'établit, représenté par l'équation:

$$(1 - x)\alpha \,.\, k\delta = (m + x)\beta(n + x)\gamma,$$

où $(1 - x)\alpha$, $k\delta$, $(m + x)\beta$ et $(n + x)\gamma$ ont égard aux masses actives (dissoutes) des HCl, $Ca(COO)_2$, $CaCl_2$ et $(COOH)_2$.

---

[1]) OSTWALD: Journal für praktische Chemie. T. 23, p. 209 (1881).
[2]) OSTWALD: Journal für praktische Chemie. T. 24. p. 486 (1881).

Dans ces expériences $(1 - x)$ ne varie que très peu, de sorte que l'on peut admettre α être constant. Pour plus de simplicité, supposons provisoirement que $k\delta$ soit aussi constant.

Au contraire, les quantités $(m + x)$ et $(n + x)$ varient beaucoup dans l'expérience, ainsi, les β et γ ne peuvent être considérés comme des constantes absolues. Mais, selon la théorie de MM. GULDBERG et WAAGE, l'expression $\frac{(n + x)(m + x)}{(1 - x)}$ doit être constante, ce qui ne peut arriver à cause de la variabilité de γ et δ. $n + x$ est varié (dans le tab. I. l. c.) entre 1,008 et 0,068 équivalents (en grammes) par litre (ainsi à peu près entre les »nombres moléculaires» [1]) 1 et $\frac{1}{15}$). De même le »nombre moléculaire» de $(n + x)(= CaCl_2)$ varie simultanément entre les limites $\frac{1}{120}$ et $\frac{1}{15}$. Maintenant, la variation de γ (coëff. d'act. de $CaCl_2$) entre ces limites est à peu près insignifiante en comparaison de la variation simultanée de γ (coëff. d'act. de $C_2O_2O_2H_2$). La conséquence en sera que l'expression $\frac{(m + x)(n + x)}{(1 - x)} = \frac{k \cdot \alpha\delta}{\beta\gamma}$ aura sa valeur la plus grande, quand γ est à son minimum, c'est-à-dire, $(n + x)$ est à son maximum et *vice versa;* l'expression aura sa valeur la plus petite quand $(n + x)$ est à son minimum. Un calcul selon les chiffres de M. LENZ [2]) indique que γ, entre lesdites limites, varie dans le rapport 1 : 2,42, pendant que β variera simultanément dans le rapport 1,14 : 1. Ainsi, $\beta\gamma$ variera dans la proportion 1 : 2,045. (Comme les chiffres sont obtenus par une petite extrapolation, ils ne peuvent prétendre à une grande exactitude). De même, si les suppositions ci-dessus seraient exactes, l'expression $\frac{(m + x)(n + x)}{(1 - x)}$ devrait varier entre les resp. limites 2,045 et 1. Le calcul des données de M. OSTWALD rend le chiffre correspondant 1,71 : 1. Donc, la variation n'a pas été aussi considérable que le calcul le montre.

La cause en est à chercher dans deux circonstances différentes (hors l'inexactitude des chiffres employés au calcul). D'un côté, le γ est calculé d'après des chiffres valables pour des solutions *pures* de $(COOH)_2$. Maintenant, la conductibilité d'un électrolyte est diminuée par la présence d'un autre électrolyte,

---

[1]) La définition de »nombre moléculaire» selon M. KOHLRASCH, voir I, § 7.

[2]) LENZ: Mém. de l'Ac. Imp. des Sc. de S:t Pétersbourg, 7:e Sér. T. 26 N:o 3 (1878), Beiblätter 1878 N:o 12 p. 710.

tout comme la »conductibilité moléculaire» diminue avec la concentration. Naturellement, l'influence du sécond électrolyte sera d'autant plus grande que la proportion entre sa masse et celle du premier électrolyte est plus grande. Ainsi, la diminution de γ sera plus grande lorsque $(n + x) = \frac{1}{15}$ que lorsque $(n + x) = 1$, de sorte que la variation de γ n'atteindra pas la proportion de 2,42 : 1. Donc, la variation de $\frac{k\alpha\delta}{\beta\gamma}$ aussi sera moindre qu'entre les limites 2,045 : 1. Certes, la même observation pourra se faire de β, mais les variations de β étant assez insignifiantes en comparaison de celles de γ, on peut négliger cette correction.

De l'autre côté, une solution de $CaCl_2$ dissout probablement (comme le font celles de $NaCl$, KCl, $MgCl_2$) l'oxalate de calcium en plus grande quantité que ne le ferait l'eau pure. Cette dissolution doit augmenter avec la quantité $(m + x)$ de $CaCl_2$, de sorte que k augmente avec $(m + x)$. Mais $(m + x)$ est un maximum en même temps que $(n + x)$, (la quantité $(COOH)_2$) est un minimum, c'est-à-dire, que γ et $\beta\gamma$ ont leurs valeurs les plus grandes. Ainsi, le quotient $\frac{k \cdot \alpha\delta}{\beta\gamma}$ sera plus proche d'être constant, que nous ne l'avons supposé, en admettant k être constant. Ce qui concorde aussi avec la réalité, les nombres respectifs des variations étant 1,71 : 1 au lieu de 2,045 : 1.

Cela est valable pour les expériences citées, lorsque $n = 0$, c'est-à-dire, que l'on n'ajoute pas de l'acide oxalique libre dès le commencement. Mais dans d'autres séries $n > 0$ $(m = 0)$. Dans ces cas, les variations de $\beta\gamma$ sèront assez insignifiantes pour ne pas suffire à l'explication de la variabilité du quotient $\frac{k\alpha\delta}{\beta\gamma}$. Au contraire, la quantité de $CaCl_2$ variera très considérablement, savoir entre les »nombres moléculaires» 1 et $\frac{1}{15}$, par où la quantité dissoute k de $Ca(COO)_2$ variera aussi considérablement, ce qui cause la variation du quotient $\frac{k \cdot \alpha\delta}{\beta\gamma}$. Pourtant, cette variation de la solubilité n'est pas connue, de sorte que l'on ne peut vérifier la théorie par des expériences.

M. OSTWALD a aussi fait varier la température et la concentration à ces expériences, dont les résultats principaux sont reproduits dans les tableaux I, II, III et IV ci-dessous. Dans les tabb. II, III et IV, les variations des quantités $(n + x)$, et

aussi des quantités $(m + x)$, ne sont pas aussi considérables que dans le tab. I. Cela peut se dire spécialement du tab. IV. Ainsi les variations de $\frac{k\alpha\delta}{\beta\gamma}$, dont les causes principales sont la variation de $m + x$, si $m > 0$, et la variation de γ, si $n > 0$, doivent être les plus grandes dans le tab. I et les plus petites dans le tab. IV. Les chiffres des tableaux ont égard aux limites des variations des »nombres moléculaires» de $m + x$ et de $n + x$ et aux rapports des valeurs maxima aux valeurs minima du quotient $\frac{k\alpha\delta}{\beta\gamma}$, inscrits dans les tableaux sous le titre $\frac{C\,max.}{C\,min.}$ Dans la partie supérieure des tableaux, n est égal à zéro, dans la partie inférieure m est égal à zéro.

	Tab. I. Temp. 20° C.	Tab. II. Temp. 20° C.	Tab. III. Temp. 100° C.	Tab. IV. Temp. 100° C.
$m + x$...	1,008 à 0,068	0,202 à 0,0155	1,095 à 0.24	0,222 à 0,052
x	0,0085 à 0,068	0,0019 à 0,0155	0,0946 à 0,24	0,0215 à 0,052
$\frac{C\,max.}{C\,min.}$...	1,736 : 1.	1,57 : 1.	1,54 : 1.	1,46 : 1.
x	0,008 à 0,068	0,002 à 0,0155	0,0923 à 0.24	0,0215 à 0,052
$n + x$ ...	1,008 à 0,068	0,202 à 0,0155	1,092 à 0,24	0,222 à 0,052
$\frac{C\,max.}{C\,min.}$...	1,71 : 1.	1,58 : 1.	1,49 : 1.	1,46 : 1.

Comme nous venons de le voir, les expériences concordent aussi bien que l'on peut s'y attendre aux raisonnements ci-dessus. M. Ostwald a exécuté quatre séries complètement analogues avec de l'acide azotique, lesquelles ont donné les mêmes résultats que les séries où il a employé de l'acide chlorhydrique.

De ce que nous venons de dire, il est assez évident que les équilibres des systèmes hétérogènes ne présentent pas des rapports aussi simples que M. Ostwald, guidé par la théorie de MM. Guldberg et Waage, a cru y trouver.

§ 14. Action entre des liquides et des solides.

Dans le précédent, nous avons supposé que l'action entre un solide et un liquide, en contact avec celui-là, ne

soit pas sensible. Cela n'est qu'une approximation, autorisée aussitôt qu'il est question des équilibres, comme nous le verrons bientôt. Si une action chimique se fait entre le solide et le liquide à la manière d'une décomposition double, par laquelle les iones de l'électrolyte fluide sont séparés, il faut aussi admettre que le solide lui-même a ses particules constituées de deux iones qui ont une certaine liberté entre eux dans leurs mouvements. Il s'ensuit que le solide pourrait conduire l'électricité à la manière des électrolytes. Une telle propriété, quoique très peu prononcée, est constatée dans un grand nombre de cas comme pour le verre, la glace et plusieurs autres substances. Donc, on est autorisé d'attribuer aux solides un coëfficient d'activité dont la valeur pourtant est énormement petite en comparaison de celle des liquides. Il s'ensuit nécessairement de cette manière de voir, qu'une action chimique se réalise à la surface de contact des corps solide et liquide, si tous les deux conduisent l'électricité électrolytiquement. Mais si une quantité, quelque petite qu'elle soit, du solide se dissout dans le liquide, des échangements d'iones se feront entre cette partie et l'électrolyte liquide, de telle manière que le nombre de ces échangements surpassera bientôt ceux qui se font dans le voisinage immédiat de la surface de contact. Cela se voit aisément, si l'on considère la petite étendue que doit avoir ce voisinage immédiat en comparaison du volume du liquide, ainsi que l'insignifiance du coëfficient d'activité du corps solide en comparaison de celui de la partie dissoute du même corps. Donc,

48. *Si un système est hétérogène à l'égard d'un corps solide, dont pourtant une très petite partie est dissoute dans le liquide entourant, on peut négliger les réactions qui se passent à la surface de contact entre le liquide et le solide.*

Evidemment, l'influence des réactions qui se passent dans le voisinage immédiat de la surface de séparation, est proportionnelle à l'étendue de cette surface. Ainsi, l'équation exprimant l'équilibre sera de la forme

$$(1-x)\alpha(k\delta+k_1A\delta_1)=x^2\beta\gamma$$

où $k\delta$ est la masse active de la partie dissoute du corps solide, δ_1 le coëfficient d'activité de la partie solide du même corps, A l'étendue de la surface de séparation, et k_1 un constant. Donc, si l'on ne pourrait négliger le terme contenant

A, il faudrait que l'équilibre fût sensiblement altéré par la variation de la surface A. Mais des expériences nombreuses ont montré que cela n'arrive jamais [1]). De sorte que la proposition ci-dessus est vérifiée dans tous les cas, connus jusqu'ici.

Entièrement d'une autre manière se présente le phénomène, si l'équilibre n'est pas atteint. Si par exemple, on verse de l'acide chlorhydrique dans de l'eau, au fond de laquelle se trouve du carbonate de calcium, la partie dissoute du carbonate sera d'abord transformée en chlorure, et puis les réactions essentielles s'effectueront à la surface de séparation. Ces réactions se passent principalement de telle manière que du HCl et du $CaCO_3$ entrent en des courants circulaires communs. Une partie beaucoup plus insignifiante des réactions s'effectue de la façon que l'eau et le carbonate s'attaquent, de sorte qu'il se forme de l'hydrate de calcium et de l'acide carbonique, après quoi l'acide chlorhydrique agit sur l'hydrate qui vient de se former.

§ 15. Vitesse des réactions.

Dans un système homogène, où se trouvent les masses actives $a\alpha$, $b\beta$, $c\gamma$ et $d\delta$ des quatre corps I_1J_1, I_2J_2, I_1J_2 et I_2J_1, il se forme, pendant l'unité de temps, une quantité de I_1J_1 égale à $K_1 \cdot \frac{c\gamma \cdot d\delta}{V}$, de même qu'une autre quantité $K_1 \frac{a\alpha \cdot b\beta}{V}$ du même électrolyte se détruit. V est le volume du liquide au sein duquel les réactions s'effectuent, et K_1 est une quantité invariable, dépendante de diverses circonstances, supposées constantes pour tous les électrolytes. (Voir § 6). Ainsi le nombre

$$\frac{K_1}{V} (c\gamma \cdot d\delta - a\alpha \cdot b\beta)$$

exprime la vitesse avec laquelle le corps I_1J_1 (ainsi que I_2J_2) se forme. Ce nombre exprime aussi, comme on peut le voir sans difficulté, la vitesse avec laquelle les corps I_1J_2 et I_2J_1 se détruisent. On peut donc dire que ce nombre représente la vitesse des réactions. Donc, ce nombre n'est pas propor-

[1]) GULDBERG et WAAGE, Etudes sur les affinités p. 19 (1867), Journ. für prakt. Chemie. T. 19, p. 89 (1879).

tionnel à l'expression $c\gamma \,.\, d\delta - a\alpha \,.\, b\beta$ seulement, mais aussi proportionnel à $K_1 : V$. Maintenant, dans la plupart des réactions chimiques, la vitesse est trop grande, à cause de la grandeur des α, β, γ et δ, pour pouvoir être mesurée. Jusqu'ici, ce ne sont que les réactions de formation des éthers qui ont été soumises à des mesures exactes, ce qui peut se faire à cause de l'insignifiance des coëfficients d'activité des corps mis en présence, savoir l'eau, l'alcool et l'éther. Ces systèmes sont, au moins dès le commencement, homogènes, si l'on mêle un acide avec de l'alcool. Mais dès le commencement, la vitesse est représentée par

$$\frac{K_1 \,.\, c\gamma \,.\, d\delta}{V}$$

où $c\gamma$ et $d\delta$ sont les masses actives de l'acide et de l'alcool. Ainsi, la vitesse sera proportionnelle à $c\gamma$ seulement si l'on emploie toujours le même alcool. Mais γ est plus grand, si l'acide est fort que s'il est faible, de sorte que la vitesse de la formation de l'éther doit être plus grande pour les acides forts que pour les acides faibles. Aussi, l'expérience montre que l'éthérification s'accomplit plus vite si l'on emploie de l'acide azotique que de l'acide acétique[1]).

Si au contraire, le système est hétérogène à l'égard d'un corps solide, les réactions se font en général beaucoup plus lentement. Cela dépend de ce que la partie constante du solide contenu au sein du liquide, si elle est détruite par la réaction, ne se renouvelle que très lentement. Car la redissolution de cette partie a lieu dans le voisinage immédiat de la surface séparante, d'où les molécules dissoutes ne se répandent que très lentement par diffusion dans le liquide entourant. Ainsi, la vitesse dépend aussi de la grandeur et de la situation dans le liquide de cette surface, de sorte que la vitesse de la réaction doit être une fonction très compliquée, ce qui est en pleine concordance avec les expériences. Un tel système hétérogène se réalise à la formation des éthers, puisque l'éther se sépare en partie des autres corps réagissants. Cependant, on a fait des calculs sur la vitesse de l'éthérification d'après des formules dans lesquelles diverses constantes sont déterminées à l'aide de l'expérience

[1]) Voir: BERTHELOT, Essai etc. T. II p. 456 (1879).

elle-même[1]), mais on n'a pas considéré les circonstances signalées ci-dessus, qui exercent une grande influence sur le procédé, de sorte que le calcul est illusoire. Aussi, les observations ne concordent pas très bien avec les calculs. Pourtant, on verra sans difficulté que la diffusion et par cela

49. *La vitesse des réactions dans les systèmes hétérogènes est augmentée par le remuage du liquide.*

De même, on s'aperçoit aisément de l'influence d'une élévation de la température. Parce que, dans le numérateur de l'expression de la vitesse, les quantités α, β, γ et δ, augmentent toutes avec la température, et que le V dans le dénominateur ne s'accroisse que dans une proportion très faible et que la variation de $\alpha\delta$ soit à peu près la même que celle de $\beta\gamma$[2]), il faut en général que la vitesse des réactions augmente considérablement avec la température. Cela pour les systèmes homogènes. Pour les systèmes hétérogènes, la vitesse augmente non seulement par la même raison que pour les systèmes homogènes, mais aussi à cause de l'accroissement de la diffusion avec la température. Ainsi, en général:

50. *La vitesse des réactions augmente par l'élévation de la température.*

Ce fait est bien connu par tous les chimistes. Aussi, il est en pleine concordance avec toutes les mesures effectuées jusqu'ici sur ce sujet[3]).

§ 16. Calcul d'exemples numériques.

Selon ce qui vient d'être dit, toute réaction (entre des électrolytes) est déterminée par les masses actives des corps réagissants dissoutes dans le liquide où les réactions ont lieu. Nous avons donné ci-dessus les formules générales, valables pour de telles réactions. Mais, dans ces formules, entrent les coëfficients d'activité qui, en général, dependent des quantités dissoutes des corps, c'est-à-dire, des quantités cherchées. Pourtant, ces coëfficients ne varient que très peu (en géné-

---

[1]) GULDBERG et WAAGE: Etudes sur les affinités chimiques pp. 57 et 61 (1867).

[2]) Voir § 12 ci-dessus.

[3]) GULDBERG: Christiania Vidensk. Selsk:s Forhandl. 1864 p. 116; GULDBERG et WAAGE: Etudes sur les affinités chimiques p. 14 (1867); LOTHAR MEYER: Die modernen Theorien der Chemie p. 506 (1883).

ral) en comparaison des variations des quantités dissoutes. Ces variations-là sont aussi diminuées par la présence des autres corps réagissants. Ainsi, on peut admettre le coëfficient valable pour une certaine concentration du corps en question, concentration qui, pourtant, ne doit pas trop différer de la concentration actuelle, et à l'aide de ce coëfficient, on calcule les quantités dissoutes des corps. C'est la première approximation. S'il sera nécessaire, on prendra les coëfficients valables pour ces dernières concentrations, et on calculera de nouveau. Le résultat du second calcul ne diffèrera pas sensiblement de celui auquel on parviendrait, si l'on renouvelait le calcul encore quelques fois. Si cependant, le système est homogène, les coëfficients ne varieront en général qu'assez insensiblement, pour que l'on puisse les égaler à des constantes. Pourtant, cela n'est juste que pour des dissolutions assez atténuées, selon les tableaux que nous avons donnés dans la première partie [1]) sur la valeur de l'exposant de dilution. Les vérifications expérimentales de cette remarque se retrouvent dans les ouvrages de MM. GULDBERG, WAAGE, OSTWALD et THOMSEN, qui ont toujours admis que la valeur de $\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}$ est une constante.

La même remarque peut se faire sur les systèmes hétérogènes de telle sorte que les quantités dissoutes des corps ne subissent point de variations trop grandes. Les vérifications se retrouvent aux mêmes endroits que celles pour les systèmes homogènes.

§ 17. Conservation du type et affinités prédisposantes.

Outre les décompositions doubles, caractéristiques pour les électrolytes, il existe une autre classe de réactions chimi-

---

[1]) Les exposants de dilution indiquent combien la résistance d'une dissolution augmente, si l'atténuation en augmente dans la proportion de 2 : 1. Donc, si l'exposant de dilution est δ et que le coëfficient d'activité soit α avant l'atténuation, ce coëfficient sera $\frac{2\alpha}{\delta}$ après l'atténuation. A des atténuations assez grandes, cet exposant ne diffèrera pas beaucoup du nombre 2 (pour les sels, les bases fortes et les acides forts). Par cette raison, le coëfficient d'activité ne variera pas notablement avec la dilution. Les autres corps, présents à la réaction, rendront la variation encore plus insensible, comme nous venons de le remarquer.

ques, les additions et les substitutions simples. Les électrolytes peuvent aussi être soumis à ces réactions-là. Mais en ce cas, les iones ne se séparent pas et ainsi, il n'y a pas de courants circulaires. Par cette raison, ces réactions ne peuvent pas être prévues d'après la théorie développée ci-dessus, au moins non pas dans son état actuel. Ce qui est caractéristique pour les réactions mentionnées ci-dessus, c'est qu'elles s'effectuent par nécessité sans le concours de conditions extérieures favorables. Ce n'est pas de même des réactions de la seconde classe. Elles ne s'effectuent pas sans des conditions extérieures, dont l'influence est souvent assez inexplicable; elles se font donc, dans la plupart des cas, d'une manière brusque et irréversible, quelquefois même explosive. Ce que nous voulons maintenant remarquer, c'est qu'elles n'ont lieu que »dans des conditions extrêmes». (BERTHELOT).

D'après ce qui a été dit aux paragraphes précédents, tous les électrolytes sont constitués d'après le type IJ, où I et J sont les deux iones qui s'échangent entre des électrolytes différents, mis en présence les uns des autres. Mais par cet échangement, il ne se forme que des électrolytes (voir § 4), de sorte que le type est toujours conservé. Si, par exemple, on a le sel $K_4(CAz)_6Fe$, ce sel est du type $K-\frac{(CAz)_6Fe}{4}$ d'après les recherches de M. HITTORF. Donc, si ce sel est mis en présence d'autres électrolytes, de doubles décompositions auront lieu, qui pourtant toutes conduisent à la formation d'électrolytes de la constitution $M-\frac{(CAz)_6Fe}{4}$, où M est un radical métallique. Ainsi, le Fe (séparé de C_6Az_6) ne paraîtra jamais comme ione positif, d'où il s'ensuit qu'il ne se formera jamais de sels de fer proprement dits par de tels procédés. C'est un fait bien connu que la présence de Fe dans le sel $K_4(CAz)_6Fe$ ne peut pas être découverte par des réactifs communs, qui sont tous des électrolytes. La conservation du type est, en effet, un facteur si important qu'elle a été employée pour l'explication d'un grand nombre de réactions, qui contredisent certaines théories chimiques, par ex. celle du »principe du travail maximum». L'auteur de ce principe, M. BERTHELOT, admet aussi que »les phénomènes chimiques sont déterminés d'une part par la tendance générale à la conservation du type moléculaire initial, et de l'autre part par la tendance

de tout système vers l'état qui répond au maximum de la chaleur dégagée»[1]).

Une notion autrefois très répandue et qui a encore des partisans nombreux, quoiqu'elle soit très peu philosophique, est celle de l'influence d'une affinité prédisposante. Cette influence consiste, en général, en ce que sous certaines conditions un composé ne se forme, que si l'on met en présence un autre corps avec lequel ce composé-là pourra entrer dans une combinaison »stable». Si la réaction, par laquelle ledit composé se forme, est limitée, de sorte qu'il ne se forme qu'une quantité insensible du composé, il n'est pas difficile d'expliquer l'influence du corps mis en présence. En entrant dans une combinaison avec le composé, qui vient de se former, il entraîne ce composé du champ de réaction, de sorte que de nouvelles doses du composé se formeront et ainsi de suite. Pourtant, ces »affinités prédisposantes» se manifestent surtout à des réactions entre des non-électrolytes. Dans son ouvrage excellent M. BERTHELOT ne cite que deux réactions entre des électrolytes et de l'espèce que l'on a expliquée autrefois par l'hypothèse d'une affinité prédisposante. L'un de ces cas est la formation plus rapide de l'éther, si l'on emploie de l'acide azotique au lieu de l'acide acétique. Ce cas a déjà été traité au paragraphe 15 ci-dessus. Voici l'autre cas: »La double décomposition entre un éther d'hydracide et un sel est lente, et même elle ne s'accomplit bien que vers 150 à 200 degrés: par exemple, si l'on opère avec de l'éther iodhydrique et un sel de potasse. Au contraire, elle a déjà lieu à froid entre l'éther iodhydrique et l'acétate d'argent»[2]). La raison en est évidemment que dans le dernier cas, il se forme de l'iodure d'argent, qui est à peu près insoluble et se précipite, de sorte que sa présence n'empêche pas la réaction de s'accomplir.

§ 18. Electrolytes fondus.

C'est un fait bien constaté que les sels fondus sont aussi électrolytes. Ces électrolytes doivent être soumis aux mêmes lois que les électrolytes dissous. Mais les électrolytes fondus étant très peu examinés, il suffira de constater que M. OST-

[1]) BERTHELOT: l. c. p. 471.
[2]) BERTHELOT: l. c. p. 455.

WALD dans un ouvrage récent[1]) a indiqué que dans un liquide fondu, contenant les quatre électrolytes I_1J_1 I_2J_2 I_1J_2 et I_2J_1 un équilibre s'établit entre ces corps. Ainsi, l'expérience et la théorie concordent sur ce point.

Cela pour les systèmes homogènes. Si l'équilibre est hétérogène, les lois déduites ci-dessus sont aussi applicables. Ainsi, des acides très faibles (comme p. ex. l'acide borique, l'acide silicique etc.), qui ne sont pas gazeux à de hautes températures, peuvent déplacer les acides forts (l'acide chlorhydrique, l'acide azotique et l'acide sulfurique), parce que ceux-ci sont volatils à ces hautes températures et s'échappent de l'équilibre sous forme gazeuse.

§ 19. Cas auxquels les lois de BERTHOLLET ne sont pas applicables.

M. BERTHELOT[2]) cite dans son ouvrage quelques cas auxquels les lois de BERTHOLLET ne sont pas applicables. Tous ces cas peuvent être compris en les deux cas généraux suivants. Ou un hydrate faible ne peut pas déplacer un hydrate plus fort, quoique l'un des produits du déplacement soit peu soluble, ou un acide volatil (chlorhydrique et azotique) déplace en partie un autre acide (sulfurique), quoique cet acide-ci ne soit pas volatil.

Le premier cas général est représenté par la formule:

$$(1-x)^2\alpha\delta = x^2\beta\gamma \lesseqgtr k^2\beta\gamma,$$

où l'hydrate faible et le sel de l'hydrate fort sont présents en quantités équivalentes (dès le commencement supposées égales à 1), et où k est la quantité soluble du corps peu soluble. α est le coëfficient d'activité de l'hydrate faible, δ celui du sel conjugué, et γ et β sont ceux des corps opposés. Si donc, une quantité (en équivalents) égale à x des corps conjugués est transformée en corps opposés, l'équation ci-dessus est valable. Mais comme il faut qu'il ne se forme pas de précipité, x doit évidemment ne pas surpasser k, ce qui

[1]) OSTWALD: Journal für praktische Chemie. T. 25 p. 1 (1881).
[2]) BERTHELOT: l. c. pp. 419 et 657 et suivv.

est exprimé par l'inégalité ci-dessus. Si $x \leqq k$, il faut que $1-x \geqq 1-k$. Ainsi, on peut *à fortiori* prétendre que:

$$(1-k)^2 \alpha\delta \overset{=}{<} k^2 \beta\gamma$$

ou

$$\frac{k}{1-k} \geqq \sqrt{\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}}.$$

Si cette inégalité est satisfaite, il ne se forme pas de précipité. Si β appartient à l'hydrate déplacé fort, $\frac{\alpha}{\beta}$ est une très petite quantité, en général, d'autant plus petite que la concentration est plus grande (Voir §§ 5 et 12 ci-dessus). Au contraire, $\frac{\delta}{\gamma}$ ne diffère pas considérablement de l'unité (au moins non pas au même degré que la valeur de $\frac{\alpha}{\beta}$). Ainsi, il peut bien arriver que, quoique k soit très petit, l'inégalité ci-dessus soit satisfaite, c'est-à-dire, il ne se forme pas de précipité.

Puis, il faut expliquer comment l'acide chlorhydrique peut déplacer l'acide sulfurique. Pour que les lois de BERTHOLLET soient applicables, il faut que le corps volatil soit écarté du liquide où l'équilibre a lieu. Mais si l'on mêle de l'acide chlorhydrique avec un sulfate ou plutôt de l'acide sulfurique avec un chlorure, il n'y a pas de perte sensible de l'acide chlorhydrique libre, de sorte que la masse active de cet acide n'est pas sensiblement diminuée. Ainsi, on peut et doit regarder un tel système comme homogène, d'où il s'ensuit qu'un partage doit se faire entre les deux acides, ce qui arrive aussi en réalité.

Les déplacements des acides faibles (tels que l'acide borique) par les acides forts ont aussi été cités comme un exemple contraire à la théorie de BERTHOLLET. Nous avons déjà (au § 9) fait voir que ces phénomènes sont en accord parfait avec la théorie développée ci-dessus.

Nous croyons donc avoir prouvé que les objections faites à la théorie de BERTHOLLET, sont évitées par la théorie présentée ici.

§ 20. Dégagement de chaleur aux réactions chimiques.

Comme nous le savons, M. THOMSEN[1]) prétend que toutes les bases, si elles existent sous forme d'hydrates dissous, dégagent la même quantité de chaleur en neutralisant la même quantité d'un acide. Cette circonstance simple s'appelle »thermoneutralité saline». Au contraire, tous les acides ne dégagent pas la même quantité de chaleur en s'unissant à une même base, circonstance qui a paru très bizarre aux savants de la thermochimie. D'après ce que nous venons de dire, cela ne semble pourtant pas impossible d'expliquer. Il est évident que la parité entre deux hydrates, sous le point de vue thermochimique, ne peut avoir lieu que si tous les deux sont en *état actif*. Dans l'état inactif, les composés analogues ne jouent pas le rôle d'hydrates (acides ou bases), puisqu'ils ne peuvent s'unir à un hydrate d'une autre nature (de signe contraire) et former de l'eau et du sel. Ainsi, au lieu de prétendre comme le fait M. THOMSEN, que les hydrates soient en »forme dissoute», nous supposons qu'ils soient en état actif. Après cela, nous émettrons l'hypothèse suivante, très naturelle.

Le procédé chimique à cause duquel un système d'un équivalent d'acide (actif) et d'un équivalent de base (aussi active) se transforme en un nouveau système, consistant d'un sel (non compliqué) et de l'eau, est accompagné d'un même dégagement de chaleur indépendant de la nature des hydrates.

Les procédés divers qui s'effectuent à la neutralisation d'un acide par une base (les hydrates sont supposés en partie inactifs), sont les suivants:

1. Neutralisation entre les parties actives des hydrates.
2. Formation nouvelle des parties inactives en parties actives.
3. Neutralisation des parties actives nouvellement formées.
4. Formation de complexes moléculaires du sel produit.
5. Solidification possible du sel.

---

[1]) THOMSEN; Thermochemische Untersuchungen. T. I (1882).

Entre ces cinq procédés, c'est la somme des dégagements de chaleur, accompagnant les procédés 1 et 3, qui doît être constante, si un équivalent de sel se forme.

L'existence des procédés 2, 4 et 5 explique comment le dégagement de chaleur peut être aussi inégal dans les divers cas. Le procédé 4 doit évidemment être accompagné par un dégagement de chaleur, comme consistant dans un resserrement entre les molécules. Pourtant, ce dégagement doit, selon toute probabilité, être assez petit en comparaison de ceux des effets chimiques proprement dits. Ainsi, il arrive pour les bases et les acides forts, que la chaleur, dégagée à la formation de leurs sels, est à peu près constante (si le procédé 5 ne complique pas les résultats). Car dans ce cas, le procédé 2 n'a pas la même influence que si les hydrates étaient faibles (peu actifs), de sorte que la chaleur, absorbée par ce procédé, peut être négligée. Ladite constance des chaleurs de formation des divers sels, dont les constituants sont forts, a motivé l'hypothèse de M. THOMSEN. Ci-dessous nous reproduisons quelques chiffres d'après l'ouvrage de M. BERTHELOT.

Chaleurs de formation de quelques sels en dissolutions étendues d'après MM. BERTHELOT *et* THOMSEN.

	HCl [1]	$HAzO_3$	CH_3COOH	$HCOOH$	$\frac{1}{2}(COOH)_2$	$\frac{1}{2}H_2SO_4$	$\frac{1}{2}HSH$	$HCAz$	$\frac{1}{2}CO_2$
$NaOH$.....	13,7	13,7	13,8	13,4	14,8	15,85	3,85	2,9	10,2
KOH.....	13,7	13,8	13,3	13,4	14,3	15,7	3,85	3,0	10,1
AzH_3.....	12,45	12,5	12,0	11,9	12,7	14,5	3,1	1,3	5,3
$\frac{1}{2}Ca(OH)_2$	14,0	13.9	13,4	13,5	18,5	15,6	3,9	—	9,8
$\frac{1}{2}Ba(OH)_2$	13,85	13,9	13,4	13,5	16,7	18,4	—	—	11,1
$\frac{1}{2}Sr(OH)_2$	14,1	13,9	13,3	13,5	17,6	15,4	—	—	10,5

Selon le paragraphe 21 de la partie précédente, entre les sels des acides forts (qui sont cités dans le tableau ci-dessus), les sulfates des métaux alcalins sont les plus compliqués, puis

[1]) Les chlorures, les iodures et les bromures ont la même chaleur de formation (BERTHELOT: Essai. T. I p. 383).

les sels des métaux alcalino-terreux et des acides monobasiques HCl et $HAzO_3$ et les moins compliqués sont les sels des mêmes acides et des métaux alcalins. Le tableau montre aussi que les premiers sels ont la chaleur de formation la plus grande, les derniers, la plus petite. Ainsi nous trouvons vérifié que:

51. *En naissant, la complexité est accompagnée par un dégagement de chaleur.*

AzH_3 dégage moins de chaleur à la neutralisation que ne le font les bases fortes (spécialement les KOH et $NaOH$). Mais comme la complexité des sels d'ammonium est approximativement la même que celle des sels de potassium et de sodium, l'explication ne saurait être cherchée dans une complexité inégale. Evidemment, l'explication consiste en ce que le procédé 2 est accompagné par une absorption de chaleur. Cela n'a rien d'étonnant, vu que les parties actives diffèrent des parties inactives à cet égard que les iones de celles-là possèdent un certain mouvement (énergie), qui manque totalement aux iones de celles-ci. Pour provoquer ce mouvement, il faut naturellement de la chaleur. Selon les recherches de M. Kohlrausch, l'activité (c'est à dire la conductibilité) ou, ce qui revient au même, la fraction active d'un électrolyte augmente par l'échauffement, circonstance déjà indiquée dans le mémoire de M. Clausius sur les mouvements des iones[1]).

Donc, nous sommes autorisé d'énoncer la proposition suivante:

52. *La transformation de l'état inactif en l'état actif d'un hydrate (faible) est accompagnée par une absorption de chaleur.*

Maintenant, si l'un des réactifs (l'acide ou la base) ou surtout si tous les deux sont faibles (peu actifs), une concurrence notable s'établit entre l'hydrate faible et l'eau dissolvante, de sorte qu'il ne se forme qu'une fraction de la quantité de sel qui se formerait, si l'eau n'était pas mise en présence. Par cette raison aussi, la chaleur dégagée, si on mélange des équivalents d'acide et de base faibles, sera inférieure à la chaleur dégagée par les bases et les acides forts.

Ainsi, le tableau indique que, bien que la complexité des acétates soit plus grande que celle des azotates et des chlorures, la chaleur de formation des acétates est (un peu) infé-

---

[1]) Clausius: Pogg. Ann. T. 101 p. 347 (1857).

rieure à celle des azotates et des chlorures. A un degré beaucoup plus grand, cela est valable pour les sels des acides carbonique, sulfhydrique et cyanhydrique, qui aussi, selon toute probabilité (voir: § 5), ont un coëfficient d'activité fort inférieur à celui de l'acide acétique. Nous avons donc prouvé que:

53. *A la neutralisation, un acide faible dégage* **en général** *moins de chaleur qu'un acide fort. Une proposition analogue est valable pour les bases.*

Puisque maintenant pour les sels, il arrive que l'activité est d'autant plus petite que la complexité est plus grande (voir § 2), et que la formation de complexes moléculaires, selon la proposition 50, est suivie d'un dégagement de chaleur, il faut que, pour les sels aussi, la transformation de l'état inactif en l'état actif soit accompagnée par une absorption de chaleur. Mais, selon la proposition 33, les corps doués de la plus petite activité, ont la plus grande chance d'être formés. Ainsi il s'ensuit que:

54. *Aux réactions chimiques entre des électrolytes, les corps se forment* **en général** *au degré le plus haut, la formation desquels est accompagnée du dégagement de chaleur le plus grand.*

Voilà le »principe du travail maximum» modifié. Ce principe doit être valable *en général,* mais non pas toujours. L'expérience a, depuis longtemps, donné la vérification de la proposition précédente[1]).

Si l'on se borne aux acides et aux bases, dont les sels ne sont que peu décomposables par l'eau, et abstraction faite de la différence de complexité de ces sels et du dégagement de chaleur différent, produit par cette complexité (dégagement assez faible d'après ce que nous venons de voir), les déductions suivantes se feront sans difficulté. Dans ce cas, le dégagement de chaleur se compose des parties nommées ci-dessous:

1) Absorption de chaleur par la transformation de l'acide de l'état inactif en l'état actif.

2) Absorption correspondante, produite par la transformation de la base.

3) Dégagement de chaleur, produit par la neutralisation des hydrates actifs.

---

[1]) Voir: LOTHAR MEYER: Die modernen Theorien der Chemie p. 452 (1883).

4) Dégagement de chaleur par de la solidification possible.

Représentons le dégagement total de chaleur par T et ses parties citées sous 1) à 4) par t_1 t_2 t_3 et t_4. Donc

$$T = t_1 + t_2 + t_3 + t_4$$

$$(T - t_4) = t_3 + t_1 + t_2$$

t_3 est selon l'hypothèse ci-dessus constant (k) ainsi

$$T - t_4 = k + t_1 + t_2.$$

Maintenant, il est évident que t_1 est complètement indépendant de la nature de la base employée à la neutralisation, et que t_2 est indépendant de l'acide employé. Ainsi nous avons démontré que:

55. *Le dégagement de chaleur, produit par la neutralisation d'un acide A au moyen d'une base B (moins la chaleur de solidification possible), est égal à une constante, plus un dégagement de chaleur (t_1) dépendant seulement de la nature de l'acide, plus un autre dégagement de chaleur (t_2) dépendant seulement de la nature de la base.*

Cette proposition a été vérifié par les expériences de M. THOMSEN[1]).

§ 21. Chaleur d'activité.

Pour plus de simplicité, nous nommons la chaleur dégagée par la transformation de l'état actif en l'état inactif d'un certain corps, la »*chaleur d'activité*» de ce corps.

Maintenant, si un acide s'unit à une base (tous les deux supposés complètement actifs), on est autorisé de regarder ce procédé comme le déplacement d'un acide faible (l'eau) de son sel (l'hydrate basique) par un acide plus fort[2]). Donc, si l'eau serait parfaitement active (ainsi que les sels de l'acide fort et de l'eau), la chaleur de neutralisation de l'eau (considérée comme acide) devrait être précisement égale à celle de l'acide fort d'après l'hypothèse émise ci-dessus. C'est-à-dire,

---

[1]) Voir: LOTHAR MEYER: Die modernen Theorien der Chemie p. 436 (1883).

[2]) On pourrait aussi bien considérer l'eau comme une base faible et l'acide comme le sel correspondant. Le résultat serait le même.

aucun dégagement de chaleur n'aurait lieu. Si donc, cette eau parfaitement active se transforme en eau inactive, sa chaleur d'activité sera rendue libre. En effet, il faut admettre que l'eau, immédiatement après sa formation, est parfaitement active car elle se forme par la collision des deux iones H et $O\bar{H}$ doués de mouvement. Mais cette activité se perd instantanément, par où de l'eau ordinaire à peu près inactive résulte. Ainsi nous avons montré que

56. *La chaleur de neutralisation dégagée par la transformation d'une base et d'un acide parfaitement actifs en eau et en sel non-compliqué, n'est que la chaleur d'activité de l'eau.*

On pourrait donner le nom de »*thermoneutralité des électrolytes parfaitement actifs*» à l'état traité. Cette thermoneutralité se lie intimement à l'hypothèse de WILLIAMSON et de CLAUSIUS. Si deux ou plusieurs molécules électrolytiques échangent des iones (ce qui implique que ces molécules sont parfaitement actives), aucun dégagement de chaleur n'aura lieu. Aucun travail ne s'effectuera non plus à cet échangement. Les iones sont complètement libres dans leurs mouvements les uns autour des autres, de sorte qu'ils ne s'unissent pas de préférence à l'un des iones (de signe contraire) plutôt qu'aux autres. Voilà la raison de prétendre que la probabilité d'un ione de rencontrer un autre ione (de signe contraire) est la même, quel que soit cet ione-ci, hypothèse sur laquelle la théorie développée ci-dessus est fondée.

Maintenant, il faut observer que l'activité consiste en un mouvement des iones, mais avant que ce mouvement puisse avoir lieu, il faut désagréger la molécule électrolytique composée de ces deux iones. Cela pour les hydrates. Chez les sels, l'inactivité est fondée sur la complexité des molécules, et pour rendre un sel plus actif, il faut en diviser les complexes moléculaires, au moins en partie. Ainsi, pour la transformation d'un électrolyte quelconque de l'état inactif en l'état actif, il faut employer un certain travail intérieur de désagrégation. Ce travail est fourni par l'élévation de la température, car tous les électrolytes deviennent plus actifs si la température augmente. Ainsi, il faut employer plus de chaleur pour élever la température d'un corps, s'il est électrolytique que s'il ne l'est pas. Mais les électrolytes sont en général des liquides, et les corps solides ne possèdent pas des propriétés électrolytiques qu'à un degré à peu près insensible (voir paragraphe

14 ci-dessus). Ainsi, il paraît assez probable que les corps électrolytiques doivent avoir une chaleur spécifique plus grande à l'état liquide qu'à l'état solide. Mais, comme il existe des corps qui, par raison de leur composition, ne sont pas électrolytes (p. ex. des corps simples), si ces corps ont une différente chaleur spécifique à leurs deux états solide et liquide, la différence ne doit pas, *en général* être aussi marquée que pour les corps électrolytes. En effet, cela se comporte de telle manière, comme le montre aussi le tableau ci-dessous reproduit d'après l'ouvrage de M. BERTHELOT (voir Tome I, p. 459).

Chaleurs spécifiques moyennes sous les deux états solide et liquide.

Noms des corps.	État solide.	État liquide.
Brome (160)	13,3 (—78° à —25°)	18,1 (13° à 58°)
Iode (254)	13,7 (20° à 107°)	27,5 (107° à 180°)
Phosphore (62)	11,8 (7° à 30°)	12,7 (50° à 100°)
Soufre (64)	12,8 (13° à 97°)	15,0 (120° à 150°)
Mercure (200)	6,4 (—78° à —40°)	6,7 (10° à 100°)
Gallium (70)	5,5 (12° à 23°)	5,6 (13° à 120°)
Plomb (207)	6,50 (0° à 100°)	8,3 (350° à 450°)
Étain (118)	6,63 (0° à 100°)	7,5 (250° à 350°)
Bismuth (208)	6,41 (0° à 100°)	7,5 (280° à 380°)
Eau (18)	9,0 (—20° à 0°)	18,1 (0° à 100°)
Azotate de potasse (101)	24,2 (0° à 100°)	33,5 (361° à 435°)
Azotate de soude (85)	23,7 (0° à 100°)	35,9 (320° à 430°)
Chlorure de calcium (109,5)	37,6 (—21° à +3°)	60,1 (33° à 99°)
Phosphate de soude (358)	146,8 (—21° à +3°)	267,4 (40° à 80°)
Chromate de soude (172,5)	72 (calculée)	115,6 (11° à 48°)

Les chaleurs spécifiques, données dans ce tableau, sont les chaleurs spécifiques moléculaires, égales aux produits de la chaleur spécifique ordinaire par le poids équivalent, inscrit au tableau auprès du nom du corps en question. La concordance entre les chiffres du tableau et la déduction précédente est aussi bonne que l'on puisse s'y attendre, après un raissone-

ment aussi général que celui que nous venons de faire. Les chiffres du brome et ceux de l'iode sont les seuls qui font exception à la règle générale[1]).

»Quand un corps passe de l'état solide à l'état liquide, il faut que la nature du mouvement des molécules se modifie, ce qui exige un certain travail, par suite l'absorption d'une certaine quantité de chaleur dite *latente*. L'équivalent de cette chaleur absorbée est l'accomplissement d'un travail interne . . . . .»[2]). Exactement la même chose pourra se dire sur la transformation d'un corps inactif en corps actif, si seulement on considère que, dans ce cas-ci, c'est le mouvement des iones qui est augmenté au lieu du mouvement des molécules dans le cas précédent. Observons maintenant que, si un corps solide, qui en général est inactif, se fond, le liquide résultant pourra être ou électrolyte (actif en partie) ou non-électrolyte (inactif). On pourra s'imaginer que, dans ce cas-là, le corps se fond d'abord et puis passe de l'état inactif à l'état actif. De sorte que la chaleur absorbée par la fusion consistera de deux parties savoir: chaleur latente de fusion (proprement-dite) et chaleur d'activité. Dans le second cas au contraire, la chaleur d'activité sera nulle. En réalité, ces deux parties ne sont pas séparées l'une de l'autre, mais la somme de toutes les deux est désignée comme *chaleur de fusion*. Donc, on doit s'attendre que cette chaleur de fusion soit en général plus grande dans le premier cas que dans le second, ce qui est aussi en parfaite concordance avec la réalité d'après le tableau ci-dessous pris des ouvrages de M. BERTHELOT (l. c. T. I p. 423) et de MM. JAMIN et BOUTY (l. c. T. III p. 194*).

---

[1]) Il est à remarquer que le chiffre le plus incompatible avec les prévisions, celui de l'iode, semble devoir être revisé. Car, d'après les recherches les plus récentes (voir: v. FEHLING, Neues Handwörterbuch der Chemie Art. »Jod»), le point de fusion de l'iode est à 113—115° C., pendant que dans le tableau cité on a pris la chaleur spécifique moyenne entre 107° et 180° C. En général, il est nécessaire d'éviter les températures dans le voisinage immédiat du point de fusion, à de telles recherches, à cause de l'état pâteux, que passe le corps dans ce voisinage et qui trouble la régularité du phénomène.

[2]) Voir: JAMIN et BOUTY: Cours de physique. 3:e ed. T. II p. 315*.

Tableau numérique des chaleurs de fusion.

Corps.	Chaleur latente.
Brome *(Br)*	1,62.
Iode *(J)*	12,8.
Soufre *(S)*	9,37.
Phosphore *(P)*	5,034.
Mercure *(Hg)*	2,83.
Plomb *(Pb)*	5,37.
Bismuth *(Bi)*	12,64.
Étain *(Sn)*	14,25.
Gallium *(Ga)*	18,8.
Cadmium *(Cd)*	11,6.
Argent *(Ag)*	21,1 (2,13?)[1].
Zinc *(Zn)*	28,13.
Platine *(Pt)*	27,2.
Palladium *(Pd)*	35,2.
Alliages $(Bi_3Pb_2Sn_2)$	4,5.
Alliages (Bi_2PbSn_2)	4,7.
Bromure stannique $(SnBr_4)$	7,1.
Eau (H_2O)	79,2.
Acide azotique anhydre (Az_2O_5)	76,7.
Acide azotique hydraté $(HAzO_3)$	9,5.
Acide sulfurique monohydraté (H_2SO_4)	8,8.
» » bihydraté $(H_2SO_4 + H_2O)$	31,7.
Acide hypophosphoreux hydraté (H_3PO_2)	29,0.
Acide phosphoreux hydraté (H_3O_3P)	37,8.
Acide phosphorique hydraté (H_3PO_4)	25,5.
Hydrate chlorhydrique $(HCl + 2H_2O)$	34,1.
Acide formique $(HCOOH)$	52,8.
Acide acétique (CH_3COOH)	41,6.
Azotate de soude $(NaAzO_3)$	63,0.
Azotate de potasse $(KAzO_3)$	47,4.
Azotate de soude et de potasse $(KAzO_3 + NaAzO_3)$	51,4.
Chlorure de calcium hydraté $(CaCl_2 + 6H_2O)$	40,7.
Chromate de soude $(Na_2CrO_4 + 10H_2O)$	35,7.
Phosphate de soude $(Na_2HPO_4 + 12H_2O)$	66,8.
Hyposulfite de soude $(Na_2S_2O_3 + 5H_2O)$	78,2.

[1]) Le chiffre 21,1 est donné par MM. JAMIN et BOUTY le chiffre 2,13 par M. BERTHELOT.

Les chiffres du bromure stannique, de l'acide azotique hydraté et de l'acide sulfurique monohydraté sont assez remarquables. Selon M. BLEEKRODE les sels haloïdes stanniques ne sont pas électrolytes à un degré notable[1]), ce qui concorde avec le chiffre 7,1 fort inférieur à celui des autres sels. Selon MM. KOHLRAUSCH et NIPPOLDT[2]), de toutes les solutions d'acide sulfurique, celle composée d'après la formule H_2SO_4 présente un *minimum* de conductibilité. Ainsi le H_2SO_4 est peut-être non-conducteur et la faible conductibilité de ce corps pourra dépendre de petites parties de $H_2SO_4 + H_2O$ et de SO_3 contenues dans la solution. On pourrait imaginer une cause analogue de la petite chaleur latente de l'acide azotique hydraté. Mais, en général, on n'est pas autorisé de s'attendre à une concordance aussi détaillée; l'accord entre le tableau et les prévisions est pourtant satisfaisant.

La plupart des chimistes sont inclinés à admettre une force dite d'affinité, agissant entre les corps chimiquement différents. Dans ce cas, la chaleur produite par les procédés chimiques, serait une énergie potentielle, transformée en actuelle par le procédé. BERTHOLLET, qui adhéra à une telle opinion, était par-là conduit à la conséquence nécessaire que les composés chimiques n'ont pas la composition constante, résultat généralement admis comme erroné (voir paragraphe 23). Outre cela, il y a des circonstances qui sont en faveur de l'opinion contraire, savoir celle que la chaleur produite par les procédés chimiques, est analogue à la chaleur latente. Ainsi, personne ne saurait nier l'analogie complète entre la dissociation (p. ex. celle du carbonate de calcium) et la vaporisation d'un liquide d'après les recherches de MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, DEBRAY, TROOST, ISAMBERT, DITTE, NAUMANN et autres savants de la même école[3]).

Mais la théorie donnée ci-dessus conduit de nécessité à la dernière opinion. Ainsi, elle est, sous ce rapport aussi, en concordance avec les faits expérimentaux.

---

[1]) BLEEKRODE: WIED. Ann. T. 3 p. 190 (1878).
[2]) KOHLRAUSCH: POGG. Ann. T. 159, p. 246 (1876).
[3]) Voir: BERTHELOT l. c, pp. 98 et suivv.

§ 22. Comparaison entre quelques nombres trouvés et calculés.

M. OSTWALD a dressé un tableau sur les valeurs des »coëfficients d'affinité relative»[1]) pour les acides différents, en égalant le coëfficient de l'acide azotique à l'unité. Comme la définition donnée par M. OSTWALD de ce coëfficient coïncide parfaitement avec celle de l'avidité donnée par M. THOMSEN, et que ce savant-ci a dressé un tableau sur l'avidité nous reproduisons ci-dessous ces tableaux l'un auprès de l'autre. Selon ce qui précède, on peut, à l'aide des coëfficients d'activité, des divers acides, sels et bases, calculer l'avidité. Cependant, le cas n'est pas toujours aussi simple qu'un déplacement d'un acide par un autre, car si l'on mêle p. ex. les acides chlorhydrique et sulfurique avec une même base, il se forme du bisulfate, et l'avidité s'altère avec les proportions du sel acide (voir paragrahe 10 ci-dessus). Mais les proportions du sel acide avec les autres réactifs diminuent avec l'atténuation. Par cette raison, l'avidité de l'acide sulfurique varie entre les chiffres 0,5 et 0,9 à de différentes dilutions (voir paragraphe 12 ci-dessus). L'acide oxalique présente même deux sels acides, le bioxalate et le quadroxalate, de manière que les circonstances sont encore plus compliquées. Mais il y a encore une autre difficulté. Les coëfficients d'activité employés sont, faute de meilleurs, des nombres valables pour des solutions contenant seulement le corps en question. Or, aux réactions chimiques, plusieurs corps sont mis en présence. Les coëfficients d'activité sont diminués par la présence des autres corps, de même que ces coëfficients sont plus petits pour les concentrations plus grandes d'un même corps. Mais l'influence de la concentration est très inégale pour les différents corps, de sorte que les hydrates faibles sont beaucoup plus altérés par cette raison, que les sels et les hydrates forts. Donc, il est naturel d'admettre que les coëfficients d'activité les plus diminuées par la présence de corps étrangers, sont ceux des hydrates faibles. Comme maintenant, le coëfficient d'activité est en quelque sorte une expression de la force de l'hydrate (voir paragraphe 5), les hydrates faibles

[1]) Voir paragraphe 12 ci-dessus.

seront en réalité un peu plus faibles que ne le montre le calcul.

La détermination des avidités a été faite de telle manière que l'on a permis aux quantités équivalentes de deux acides de partager entre elles la quantité équivalente d'une base (ordinairement $NaOH$). Le rapport entre les fractions de la base, emparées par les deux acides exprime la proportion des avidités des deux acides. Le calcul a été effectué ainsi que, pour l'acide sulfurique, deux nombres sont calculés, valables, l'un s'il ne se forme pas de sel acide, l'autre s'il ne se forme pas de sel neutre. Quant à l'acide phosphorique (H_3PO_4), nous avons admis qu'il ne se forme que le sel acide dans lequel un H seulement est remplacé par du métal, supposition qui ne doit pas s'écarter trop de la réalité, vu le grand excès d'acide libre qu'il y a à la réaction. Les seuls acides pour lesquels il y a assez de données numériques au calcul, sont les suivants: $HAzO_3$, HCl, HJ, HBr, H_2SO_4, H_3PO_4 et CH_3COOH. La base pour laquelle le calcul est fait, est, dans les cas où cela a été possible, $NaOH$ (pour les $HAzO_3$, HCl, HJ et CH_3COOH), dans les autres cas KOH. De cette manière, on obtint par la formule (voir paragraphe 10)

$$(1-x)(1-nx)\,\alpha\,.\,\delta = x^2\beta\gamma$$

(où $n=1$, excepté pour le H_2SO_4, lorsque $n=2$ et pour le H_3PO_4 lorsque $n=3$) le tableau calculé suivant, mis à côté de ceux de MM. OSTWALD et THOMSEN.

Tableau de la grandeur de l'avidité des acides.

	OSTWALD.	THOMSEN.	Nombre calculé.
$HAzO_3$	100	100	100
HCl	98	100	92
HBr	—	89	86
HJ	—	79	92
H_2SO_4	50 à 90	49	47,6 à 85
H_3PO_4	—	13	21,7
$C_2H_4O_2$	1,23	3	8,2.

Pour apprécier au juste la valeur de ces chiffres, nous citons le passage suivant de M. OSTWALD. »Nous répétons de nouveau que ces chiffres contiennent des incertitudes considérables. Pourtant nous croyons que l'ordre de succession ne

sera pas considérablement altéré par des recherches plus précises . . .»[1]). Donc, ceci doit être une concordance suffisante que l'ordre de succession des séries trouvées et de la série calculée est la même. Pourtant, cet ordre n'est pas parfaitement identique dans les séries. Quant à l'ordre des acides chlorhydrique bromhydrique et iodhydrique, il n'est pas le même d'après les expériences de M. OSTWALD et celles de M. THOMSEN. Quand, d'après M. THOMSEN, l'ordre est HCl, HBr et HJ (où HCl est le plus fort), il est l'inverse d'après M. OSTWALD, c'est-à-dire le suivant: HJ, HBr et HCl[2]), comme l'indiquent ses recherches volume-chimiques et optico-chimiques. Ainsi, on ne doit pas ajouter une importance trop grande à la différence à cet égard des séries observées et calculées. Les chiffres calculés des acides faibles sont aussi plus grands que ne l'indiquent les observations, circonstance que nous avons aussi expliquée ci-dessus. Dans le paragraphe 12, nous avons indiqué la raison de la variabilité de l'avidité du H_2SO_4 (et d'autres acides) avec l'atténuation.

Les chiffres donnés ci-dessus, sont les seuls qui permettent une comparaison entre les expériences et le calcul fondé sur la théorie nouvelle.

§ 23. Revue des théories antérieures.

»BERTHOLLET a le premier expérimentalement recherché et envisagé l'action de la masse chimique sous un point de vue théorique et général»[3]). Il a procédé de l'opinion[4]) que »les puissances qui produisent les phénomènes chimiques, sont toutes dérivées de l'attraction mutuelle des molécules des corps à laquelle on a donné le nom d'affinité, pour la distinguer de l'attraction astronomique. Il est probable que l'une et l'autre ne sont qu'une même propriété». Comme maintenant, »l'attrac-

---

[1]) OSTWALD: Journal für praktische Chemie. T. 18, p. 362 (1878).

[2]) OSTWALD: Journal für praktische Chemie. T. 18 pp. 354 tab. III et 363 (1878).

[3]) BERTHOLLET: Essai de statique chimique Paris 1803, ainsi que dans un ouvrage précédent: »Recherches sur les lois de l'affinité», Paris an IX (1801), que nous n'avons pas eu l'occasion de voir. Les mots cités sont pris de l'ouvrage de LOTHAR MEYER intitulé: Die modernen Theorien der Chemie (T. 3, Breslau, 1883), ouvrage que nous allons fréquemment citer dans le suivant.

[4]) BERTHOLLET: Essai etc. p. 1.

tion astronomique» est proportionnelle au produit des masses agissantes, il semble naturel de prétendre[1]) qu'il ait admis cette propriété aussi chez »l'attraction mutuelle des molécules des corps». Il a aussi formulé cette opinion de la manière suivante. »Toute substance qui tend à entrer en combinaison, agit en raison de son affinité et de sa quantité». Il admit l'affinité d'un acide (à une base) inversement proportionnelle à la quantité de l'acide nécessaire pour la neutralisation (de la base). Par cette manière de voir, l'affinité (d'après le language de la chimie actuelle) fut totalement négligée, mais au contraire, les principes de la stoechiométrie furent justement remplis. Enfin, il fit voir que l'état d'agrégation d'un corps influe considérablement sur les procédés chimiques. S'il y a en même temps plusieurs acides et bases dans une dissolution, il se forme d'abord toutes les combinaisons possibles de ces acides et de ces bases. Entre ces combinaisons, les gazeuses et les peu solubles s'échappent du sein du dissolvant, de sorte que l'équilibre entre ces combinaisons est dérangé, et de nouvelles quantités se forment pour remplacer celles qui ont disparu. Ainsi, le procédé continue en ce que des quantités nouvelles des corps gazeux et peu solubles se forment et disparaissent, par où ces corps sont principalement générés au dépens des autres. Il fit aussi voir que les réactions, ainsi prévues, étaient en concordance avec les expériences connues à cet époque.

Dans tout ce système, il n'y a qu'une seule imperfection, provenant du défaut d'expériences justes en ce temps-là. Cette imperfection consiste en ceci que la force de chaque acide (mesuré en équivalents) est la même que la force de toute autre acide, ce qui n'est pas en concordance avec les expériences énormement plus vastes de nos jours. Toutes les objections fondées, émises contre la théorie de BERTHOLLET, sont dirigées vers ce point[2]). Nous avons déjà fait voir comment la théorie développée ci-dessus, qui en effet est très voisine

---

[1]) MM. GULDBERG et WAAGE sont d'une opinion contraire (Etudes sur les affinités p. 1 (1867).

[2]) Si l'on en excepte les objections à l'idée d'une composition variable des substances. BERTHOLLET admit une attraction entre deux substances p. ex. entre un acide et une base. Si donc p. ex., la base est en excès, il faut pourtant, avec ces prémisses, admettre que toutes les parties de la base sont également attirées par l'acide, c'est-à-dire, le sel resultant n'a pas la composition constante (Voir du reste § 21).

à celle de BERTHOLLET, évite cette difficulté en admettant que *les parties actives* de tous les acides et de toutes les bases sont également fortes. »Ainsi, BERTHOLLET exclut toute idée d'une affinité élective», ce qui est aussi un des principes de notre théorie.

Une autre réplique a été émise sous le point de vue de la théorie de MM. GULDBERG et WAAGE. M. WAAGE dit[1]: »Nos expériences font voir que l'opinion de BERTHOLLET sur l'inactivité chimique des corps insolubles[2]) et gazeux est erronée». Ci-dessus, nous avons démontré que les substances à l'égard desquelles un équilibre est hétérogène, n'exercent d'influence sensible sur l'équilibre que par les quantités en qui se trouvent dissoutes dans le dissolvant dans lequel l'équilibre s'est établi. Ainsi, nous avons, dans ce cas même, été conduit à rétablir les idées de BERTHOLLET.

Plus récemment (et principalement après la fondation de la théorie mécanique de la chaleur), on a construit une théorie selon laquelle l'effet chimique est reglé par les quantités de chaleur devenant libres par l'action chimique. M. BERTHELOT, qui a le plus développé et vérifié cette théorie, énonce le principe fondamental de la manière suivante[3]): »Touchangement chimique, accompli sans l'intervention d'une énert gie étrangère, tend vers la production du corps, ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur». Les difficultés de cette théorie consistent principalement dans l'évaluation des énergies étrangères, qui sont de plusieurs espèces savoir, »les énergies calorifique, électrique, lumineuse et de désagrégation», dont la première et la dernière sont les plus et à peu près les seules efficaces dans les cas ordinaires. Par l'intervention de l'énergie calorifique, le principe du travail maximum n'est pas valable à de hautes températures. L'énergie de désagrégation dérange dans les dissolutions les procédés prévus par ledit principe[4]). Dans ces cas, des équilibres s'établissent ordinairement, sur la nature desquels M. BERTHELOT adhère à une opinion analogue à celle de MM.

---

[1]) WAAGE: Christiania Videnskabs-Selskabs Forhandlinger 1864 p. 44 (1865). Voir aussi LOTHAR MEYER l. c. p. 503.

[2]) Le plus souvent, les auteurs donnent, avec peu de justesse, aux corps peu-solubles le nom d'insolubles.

[3]) BERTHELOT: Essai etc. T. II p. 421.

[4]) Conférer les paragraphes 7 et 12 ci-dessus.

GULDBERG et WAAGE [1]), les conséquences de laquelle sont en accord parfait avec la théorie de BERTHOLLET. »Les conditions des masses relatives et d'élimination par volatilité régissent ces équilibres, le tout conformément aux lois de BERTHOLLET, qui trouvent dans ce cas leur pleine application» [2]),

Selon l'opinion de M. BERTHELOT, si le procédé n'est pas dérangé par une énergie étrangère, il ne doit se former qu'un seul sel, si l'on met deux acides en présence d'une base (de chacun des trois corps un équivalent). Selon les recherches de MM. THOMSEN et OSTWALD (voir paragraphe 22), tous les deux sels possibles sont générés. Ainsi, il faut dans tous ces cas admettre une énergie étrangère (celle de désagrégation). Par de telles raisons, M. OSTWALD dit [3]): »Comme on sait, M. BERTHELOT est arrivé dans les derniers temps à ce point qu'il prétend les composés même les plus stables être en partie désagrégés pour expliquer les réactions contraires à son principe, de sorte que ce principe a à peu près totalement perdu son aptitude à prévoir les phénomènes chimiques».

Par un grand nombre d'autres causes théoriques et expérimentales, M. LOTHAR MEYER a été conduit à la conséquence, »qu'il y a un très grand nombre de cas pour lesquels les prévisions du principe de M. BERTHELOT ne sont pas et ne peuvent être justes, et qu'il faut être ainsi». (Voir l'ouvrage cité p. 442). Quant à ces recherches, elles sont trop amples pour être reproduites en cet endroit, c'est pourquoi nous nous bornons à renvoyer à l'ouvrage cité.

Pourtant il est évident, à ce qu'il nous paraît, d'après ce que nous venons de citer, qu'il est très douteux que la théorie de M. BERTHELOT puisse expliquer suffisamment les phénomènes chimiques.

La théorie qui à présent explique le mieux les données expérimentales, est, selon l'opinion de M. LOTHAR MEYER, celle proposée par MM. GULDBERG et WAAGE. Ladite théorie s'est développée très lentement, et on peut en distinguer trois phases différentes représentées par les trois mémoires publiés sur ce sujet, le premier (en plusieurs petites

---

[1]) Selon la déclaration de M. BERTHELOT lui-même l. c. p. 93.
[2]) BERTHELOT: l. c. p. 494.
[3]) OSTWALD: Journal für praktische Chemie. T. 25 p. 19 (1881).

parties) dans les »Christiania Videnskabsselskabs Forhandlinger» de l'an 1864 et 1865 (pp. 35—45, 92—94, 111—120, et 220 et 249), le second sous le titre: »Etudes sur les affinités chimiques» (Programme de l'Université de Christiania 1867) et le troisième dans le »Journal für praktische Chemie» T. 19 pp. 69—114 (1879). Dans les deux premiers mémoires, ils envisagent, comme le fit BERTHOLLET, les *forces* qui, agissant entre deux substances différentes, tendent à produire une action réciproque entre ces corps. Si un système de quatre corps, dont deux sont conjugués entre eux et opposés aux deux autres, est en équilibre, et que les quantités (en équivalents) soient respectives p, q et p_1, q_1 dès le commencement, et qu'une quantité x des premiers corps soit transformée, il faut pour l'équilibre entre les forces attractives que

$$\alpha (p-x)^a (p-x)^b = \alpha_1 (p_1+x)^{a_1} (q_1+x)^{b_1}$$

(voir l. c. p. 40)

où les deux membres représentent les forces agissantes. Ainsi, ces forces ne sont pas proportionnelles aux quantités (masses) des corps mais à des puissances de ces quantités, de sorte que a, b, a_1 et b_1 peuvent être d'une grandeur très différente.

De cette manière, ils expliquent comment une très petite quantité se forme souvent d'une paire de corps conjugués (voir p. 40 du premier mémoire). Ils prononcent cette circonstance encore plus dans les mots suivants: »*Comme on voit, nous avons dans notre théorie adopté l'opinion de* BERTHOLLET *que les forces chimiques agissantes à une réaction chimique dépendent de la grandeur des masses. Au contraire, la loi proposée par* BERTHOLLET *sur l'action des masses selon laquelle l'affinité est toujours proportionnelle à la masse, est* **réfutée de la manière la plus éclatante par nos expériences**» (p. 44). Malgré cette opposition décidée à la théorie de BERTHOLLET, lesdits savants ont pourtant, dans leur second ouvrage, participé à l'opinion que la force chimique est proportionnelle aux masses, c'est-à-dire, ils ont posé $a = b = a_1 = b_1 = 1$. Là, ils disent (p. 6): »*Nous avons déduit* **de nos expériences** *que la force est proportionnelle au produit des masses actives des deux corps*». Ils disent que la raison par laquelle ils ont,

dans leur mémoire précédent, admis d'autres puissances que la première, a été la suivante: Il y a une différence qualitative entre l'action de l'un et de l'autre de deux corps (A et B). »Or, les expériences démontrent cette différence qualitative des corps divers, car en doublant, triplant etc. la masse de A, on ne trouvera pas le même résultat qu'en doublant, triplant etc. la masse de B». Ils expliquent, dans le second mémoire, ce phénomène en admettant des »forces d'action» hypothétiques, provenant de l'influence de »corps étrangers», présents à la réaction. De tels corps x, y, z peuvent exister dans la »sphère d'action». Ces corps sont caractérisés par ceci qu'ils ne subissent pas d'altération par les »forces d'action». »Entre ces corps et les corps A et B et entre ces corps eux-mêmes, il y a des attractions chimiques. Ces attractions se manifesteront comme des forces qui tendent à accélérer ou à ralentir la réaction entre A et B». Aussi, »ces actions ne paraissent que lorsque la réaction s'opère»[1]).

Envisageons maintenant ces diverses hypothèses.

1:o). Ce qui vient d'être dit sur l'hypothèse d'une attraction chimique à l'endroit où la théorie de BERTHOLLET fut traitée, est aussi valable ici. Cette hypothèse est peu naturelle.

2:o). Les forces d'action agissent entre les »corps étrangers» x y z et le corps A. Elles exercent une influence sur A, mais non pas sur les corps étrangers. A-t-on jamais entendu parler d'une force agissant entre deux corps de telle manière que l'action et la réaction n'aient pas été égales? De cette manière agissent les forces d'action.

3:o). Les forces d'action entre les »corps étrangers» et le corps A ne sont actives que lorsque la réaction entre les corps A et B s'opère. De telles forces sont inadmissibles.

Il est évident que si un phénomène est reglé par une certaine loi, on pourra l'exprimer par une formule d'autant plus aisément que l'on sera permis de déterminer plus de constantes dans cette formule par des expériences. Mais d'autant moindre est aussi la valeur de cette formule. Les forces d'action sont de telles constantes. Ainsi, plus l'influence hypothétique des forces d'action est grande, plus

---

[1]) Voir: pp. 8, 9 et 12 l. c.

aussi la valeur de la formule réglant le phénomène est douteuse. Or, on a calculé les expériences en admettant les forces d'action nulles. Et pourtant, le calcul a concordé très bien avec l'expérience. Ces raisons semblent suffire, pour que l'on puisse négliger ces forces hypothétiques. Pourtant, on ne peut nier l'influence des corps étrangers, et dans le paragraphe 13, nous avons donné une explication naturelle de cette influence.

Dans le troisième mémoire, les auteurs ont introduit une nouvelle manière d'envisager les réactions, de la manière suivante: »Entre les p molécules d'un corps A, contenues dans l'unité de volume, il n'y a en général qu'une fraction qui puisse réagir sur les molécules d'un corps B en les rencontrant. De même, entre les q molecules de B, contenues dans l'unité de volume, une fraction b seulement est dans un état apte à provoquer une action sur les molécules de A. Ainsi, dans l'unité de volume, il se trouve ap molécules de A et bq molécules de B, aptes à se transformer en des corps nouveaux en se rencontrant les unes les autres. De sorte que le nombre de telles rencontres est exprimé par le produit $apbq$, et la vitesse de la transformation en corps nouveaux est exprimée par

$$\varphi ap \,.\, bq = k \,.\, p \,.\, q$$

si pour plus de simplicité, on suppose k égal à $\varphi \,.\, a \,.\, b$».

Ainsi, si l'on a quatre corps I_1J_1 I_2J_2 I_1J_2 et I_2J_1, un équilibre aura lieu lorsque la quantité détruite d'un corps est égale à celle formée nouvellement dans le même temps, ce qui conduit à l'équation de l'équilibre

$$k \,.\, pq = k_1 p_1 q_1$$

où k_1, p_1 et q_1 sont des nombres analogues à k, p et q, mais appartenant aux corps I_1J_2 et I_2J_1, si k, p et q appartiennent aux corps I_1J_1 et I_2J_2.

Cette manière de voir est très égale à celle que nous avons employée ci-dessus, et conduit aussi aux mêmes formules de l'équilibre. Elle est aussi beaucoup plus intuitive et naturelle que celle où l'on envisage les forces hypothétiques, qui produiraient les réactions. Mais l'hypothèse des »forces d'action» est à ce qu'il semble, impossible de soutenir sous ce point de vue.

Tout cela est valable pour les équilibres homogènes. Pour les systèmes hétérogènes, MM. GULDBERG et WAAGE admettent qu'une influence sensible se fait à la surface de séparation, et que c'est cette influence qui détermine l'équilibre. Mais dans ce cas, la masse active du corps à l'égard duquel le système est hétérogène, doit être proportionnelle à l'étendue de la surface de séparation, ce qui est contraire à l'expérience, qui fait voir que la masse active de ce corps est constante, ce qui s'ensuit aussi de notre théorie. Du reste, nous avons au paragraphe 13 cité une expérience qui d'après M. OSTWALD, semble être »fatale (verhängnissvoll) à la théorie de MM. GULDBERG et WAAGE»[1]), mais qui n'est pas inexplicable pour la nouvelle théorie.

[1]) OSTWALD: Journal für praktische Chemie. T. 24 p. 497 (1881).

RÉSUMÉ.

Dans la partie présente de cet ouvrage, nous avons d'abord fait voir la vraisemblance de ce que les électrolytes peuvent se rencontrer sous deux formes différentes, l'une active, l'autre inactive, de sorte que la partie active est toujours, dans les mêmes circonstances extérieures (température et dilution), une certaine fraction de la quantité totale de l'électrolyte. La partie active conduit l'électricité et est ainsi en réalité électrolytique, mais non pas la partie inactive. De plus nous avons constaté que la conséquence nécessaire de l'hypothèse de CLAUSIUS et de WILLIAMSON est qu'il y a des courants circulaires continus. A ces courants, les parties actives peuvent seules participer à cause de leur nature. Les molécules participant à de tels courants, sont nécessairement décomposées d'après le schème de la décomposition double, par où de nouveaux électrolytes se forment. Sur cette base, nous avons fondé une théorie chimique des électrolytes, qui déduite des origines fort probables, possède aussi un haut degré de probabilité. Cette théorie conduit à des formules valables pour les procédés chimiques, formules très conformes à celles proposées par MM. GULDBERG et WAAGE [1]), et qui ont été vérifiées par un grand nombre d'ex-

[1]) La probabilité de la justesse de la théorie est augmentée à un haut degré par ce qu'en déduisant les formules données ci-dessus, nous ignorions complètement celles de MM. GULDBERG et WAAGE, formules de l'existence desquelles nous n'avons eu aucune connaissance avant d'obtenir l'ouvrage de M. LOTHAR MEYER (ce qui n'a eu lieu que lorsque la partie la plus grande de ce mémoire avait déjà été écrite). Ainsi, nous avons trouvé ces formules sans aucune occasion de les construire de quelque manière préconçue, et seulement guidé par la théorie de CLAUSIUS et de WILLIAMSON, et par l'opinion d'un état actif et d'un état inactif des électrolytes.

périences. Nous avons aussi indiqué que les résultats de cette théorie concordent très étroitement avec les opinions de BERTHOLLET. Comme une approximation (provisoire), nous avons supposé le coëfficient d'activité égal à la conductibilité moléculaire. Les chiffres calculés dans cette supposition et les réactions ainsi prévues concordent très bien aux faits expérimentaux. Nous avons aussi, de cette théorie, déduit un nombre de lois électro-chimiques, entre autres les lois de FARADAY et de HITTORF, ainsi qu'à l'aide de l'hypothèse que tout électrolyte a une composition constante, nous avons démontré la nécessité de l'existence de poids équivalents de toute substance jouant le rôle d'un ione (loi de RICHTER). Des données sur les variations de la conductibilité moléculaire et de la solubilité, nous avons indiqué la cause d'un nombre de phénomènes, qui se passent dans les équilibres chimiques à l'atténuation, à l'échauffement et à l'addition de »corps étrangers». Enfin, nous avons, à l'aide d'une hypothèse fort probable d'après l'état présent de la thermo-chimie, déduit les propositions principales de la thermochimie (entre autres le »principe du travail maximum» aussi), propositions qui à cause de la manière de déduction, ne sont pourtant pas valables pour tous les cas, mais seulement »en général». Aussi, nous avons indiqué la nature de l'énergie chimique, nature analogue à celle de chaleur latente (p. ex. de la vaporisation), indication avec laquelle les chaleurs spécifiques, latentes et les phénomènes de la dissociation sont conformes.

Toutes ces propositions et toutes ces lois sont prises des parties les plus différentes de la science chimique; mais comme la théorie concorde si bien avec la réalité dans ces divers points, il semble probable qu'elle doive le faire aussi dans les régions intermédiaires. De plus, nous avons essayé de constater que les différences entre cette théorie et celle qui, d'après l'examen de M. LOTHAR MEYER maintenant est la plus vraisemblable, tiennent à des opinions des auteurs de ladite théorie, opinions qui à un examen plus profond se montrent insoutenables sous point de vue soit théorique, soit fondée sur les données expérimentales. Par cela, nous nous sommes approché plus de la théorie de BERTHOLLET, que MM. GULDBERG et WAAGE ne l'ont fait. Même cette circonstance parle, nous le croyons, en faveur de la théorie

développée ci-dessus[1]). Mais voici des raisons d'une importance plus grande. La théorie de MM. GULDBERG et WAAGE[2]) ne sait, dans son état actuel, déduire qu'une très petite fraction des propositions et des lois données ci-dessus. Les constantes nécessaires pour la prévision des réactions peuvent, selon la théorie nouvelle, être approximativement déduites d'autres constantes connues selon d'autres parties de la science. Quelques-unes des propositions données ci-dessus et concordantes à la réalité, sont contraires à la théorie de MM. GULDBERG et WAAGE. La difficulté inhérente à toute théorie de l'électrolyse et aussi à l'hypothèse de CLASIUS et de WILLIAMSON à son état primitif, est totalement écartée par la théorie nouvelle. Comme d'ailleurs, la théorie donnée ci-dessus est fondée sur des bases fort probables, et totalement libre de toute hypothèse d'une affinité différente des forces physiques, il n'est pas douteux, nous semble-t-il, que cette théorie ne soit à préférer à toutes les théories chimiques publiées jusqu'ici.

Certes, on pourra objecter que cette théorie n'est valable que pour les électrolytes, lorsque au contraire, les théories précédentes embrassent toutes les substances. Contre cela, nous signalons que les connaissances chimiques sont, à la plus grande partie, basées sur les réactions des électrolytes, qui semblent dans la science chimique jouer le même rôle que les gaz dans la théorie mécanique de la chaleur. Du reste, la notion d'électrolyte a une étendue beaucoup plus grande (selon la loi de HITTORF) que l'on n'est accoutumé à lui en attribuer. Ainsi, les réactions en général semblent manifester une assez grande analogie à celles des électrolytes, de sorte que l'on pourra peut-être à l'avenir élargir la théorie donnée pour les électrolytes jusqu'à être avec quelques modifications valable pour tous les corps.

---

[1]) M. LOTHAR MEYER dit dans son ouvrage cité (p. 389): »On doit s'attendre que la notion rectifiée de BERTHOLLET sera plus et plus considérée et estimée par la science progressante».

[2]) Ni aucune autre théorie non plus proposée jusqu'ici. Nous avons spécialement comparé la théorie présente à celle de MM. GULDBERG et WAAGE à cause de la supériorité de cette théorie sur les autres théories proposées (suivant M. LOTHAR MEYER).